

Materialwissenschaftliche, fertigungstechnologische sowie
applikative Entwicklungen und Untersuchungen zu
Elektroden in muskulärer Umgebung

Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

von

Dipl.-Phys. Alexander Brensing

Saarbrücken

2017

Tag des Kolloquiums :

07.06.2018

Dekan :

Prof. Dr. Guido Kickelbick

Prüfungsausschuss :

Berichterstatter :

Prof. Dr. Günter R. Fuhr
Prof. Dr. Andreas Schütze
Prof. Dr. Uwe Hartmann

Vorsitzende :

Prof. Dr. Karin Jacobs

Akad. Mitarbeiterin :

Dr. Karin Bauer

„Oft bedrückt mich der Gedanke, in welchem Maße mein Leben auf der Arbeit meiner Mitmenschen aufgebaut ist, und ich weiß, wie viel ich ihnen schulde.“

Albert Einstein ¹

¹Einstein, Albert. Aus „Mein Glaubensbekenntnis“, Schallplatte, Hrsg.: Deutschen Liga für Menschenrechte, Berlin, 1932. [Online] Verfügbar: www.einstein-website.de/z_biography/sound_credos_1932.html (Zugriff: 18.01.2016)

Danksagung

Diese Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Biomedizinische Technik (IBMT), Abteilung Medizintechnik und Neuroprothetik, in St. Ingbert. Es liegt mir daher am Herzen einigen Personen zu danken, deren Mitwirkung das Erstellen dieser Arbeit möglich gemacht hat.

Zunächst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Günter R. Fuhr für die Ermöglichung der Durchführung dieser Arbeit am Fraunhofer IBMT sowie ihm, Herrn Prof. Dr. Andreas Schütze und Herrn Prof. Dr. Uwe Hartmann für die Bereitschaft sie zu begutachten. Frau Prof. Dr. Karin Jacobs und Frau Dr. Karin Bauer danke ich dafür, dass sie meinem Prüfungsausschuss als Vorsitzende bzw. akademische Mitarbeiterin angehört haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Klaus-Peter Hoffmann für die Möglichkeit dieses interessante Thema zu bearbeiten sowie die flexible Betreuung der Arbeit mit großem Entfaltungsspielraum und bedarfsgerechter Unterstützung.

Weiterhin möchte ich mich bei allen dauerhaften und temporären Mitarbeitern des Fraunhofer IBMT für das stets freundliche und kollegiale Miteinander bedanken, durch welches ein über die Maßen angenehmes Arbeitsumfeld entstand. Speziell danke ich Frau Dr. Katrin Bierkandt für die konstruktive Zusammenarbeit, Unterstützung und Inspiration sowie das Korrekturlesen und ihre Freundschaft. Außerdem möchte ich Herrn Roman Ruff hervorheben, der mir jederzeit als Ansprechpartner zur Seite stand. Auch danke ich Herrn Prof. Dr. Wigand Poppendieck für Zuspruch, Unterstützung sowie die Anmerkungen und Korrekturvorschläge im Revisionsprozess der Arbeit. Mein Dank gilt weiterhin Herrn Fadil Bakir, Herrn Stefan Hauck, Frau Anna-Christina Hoffmann, Herrn Markus Jungmann sowie Frau Julia Rakinstein, deren studentische Arbeiten ich betreuen durfte, für die wertvolle Unterstützung in den praktischen Aspekten dieser Doktorarbeit.

Zudem wäre die Fertigstellung dieser Arbeit ohne den geduldigen Zuspruch und die grenzenlose Unterstützung meiner Frau Jessi nicht möglich gewesen. Daher gilt ihr und auch meinen Kindern Inga und Greta mein herzlicher Dank für ihre bedingungslose Liebe und den Rückhalt, den ich täglich erfahren durfte.

Gekürzte Zusammenfassung

Elektroden dienen als bidirektionale leitfähige Schnittstelle zwischen biologischem Gewebe und technischen Systemen. In muskulärer Umgebung sind sie mechanischen Belastungen ausgesetzt. Für derzeitige implantierbare, flexible Mikroelektroden hat dies Limitierungen der Langzeitstabilität zur Folge. Durch die ausschließliche Verwendung von Materialien deren Elastizitätsmoduln im Bereich des von Muskelgewebe liegen, können diese überwunden werden. Daher sollte als einziges Material für alle Elektrodenkomponenten unterschiedlich funktionalisiertes Silikon zum Einsatz kommen. Im Rahmen dieser Dissertation wird die Entwicklung und Charakterisierung von Silikon-Elektroden sowie die Beschreibung der Mechanismen an der Phasengrenze zu biologischem Gewebe umfassend und systematisch dargestellt. Dafür wurden materialwissenschaftliche, fertigungstechnische und physikalische Themengebiete bearbeitet. Diese umfassten Untersuchungen zu den verwendbaren Materialien sowie deren Verarbeitung zu Elektrodenstrukturen. Zudem sind sowohl die Materialien selbst als auch die aufgebauten Elektroden optisch, mechanisch, elektrisch und elektrochemisch sowie biologisch untersucht worden. Die Verwendbarkeit der entwickelten PDMS-Elektroden wurde durch die Ableitung von EMG- und EKG-Signalen sowie die Bestimmung der maximal reversibel übertragbaren Ladung zur Stimulation nachgewiesen. Die Ergebnisse wurden diskutiert und in Bezug zur Literatur gesetzt.

Abstract

Electrodes serve as bi-directional conductive interface between biological tissue and technical systems. They are exposed to mechanical stress in muscular environment. For current implantable, flexible micro electrodes, this results in limitations of their long term stability. By using only materials whose young's moduli are in the range of that of muscle tissue, these limitations can be overcome. Therefore, the only material for all electrode components should be differently functionalized silicone. Within the scope of this dissertation the development and characterization of silicone electrodes as well as the description of mechanisms at the phase boundary to biological tissue are presented comprehensively and systematically. For this purpose material-scientific, production-orientated and physical Topics were addressed. This included investigations regarding the suitable materials as well as their processability into electrode structures. Furthermore both the materials themselves and the built electrodes were examined optically, mechanically, electrically, electrochemically and biologically. The applicability of the developed PDMS-electrodes was demonstrated by the derivation of EMG and ECG signals as well as the determination of the charge injection capacity for stimulation. The results were discussed and related to the literature.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	ix
Abbildungsverzeichnis	xiii
Tabellenverzeichnis	xiv
1 Einleitung	1
1.1 Elektroden in der Medizintechnik	1
1.2 Theoretische Grundlagen	3
1.2.1 Elektrochemie als Ersatzschaltbild	3
1.2.2 Elektrische Leitung in Polymeren	6
1.2.3 Ladungsübertragung	7
1.2.4 Effekte bei Dehnung	10
1.3 Stand der Technik	12
1.3.1 Elektrodenarten	12
1.3.2 Materialien und Grenzflächen	13
2 Problemanalyse	16
2.1 Elektroden in muskulärer Umgebung	16
2.2 Elektrodenschäden	17
2.3 Polymer-Partikel-Komposite	19
3 Aufgabenstellung	20
4 Materialien und Methoden	23
4.1 Materialien	25
4.2 Basistechnologien zur Fertigung	26
4.2.1 Rapid-Prototyping	26
4.2.2 Kompositherstellung	27
4.2.3 Fertigungsverfahren	29
4.2.4 Oberflächenbehandlung	31
4.2.5 Verbindungstechnologie	32
4.3 Grundsätzliche Messverfahren	34
4.3.1 Bildgebende Verfahren	34
4.3.2 Mechanische Verfahren	35

4.3.3	Elektrische und elektrochemische Verfahren	36
4.3.4	Biologische Verfahren	41
4.4	Belastungstests	43
4.5	Statistik	44
5	Ergebnisse	47
5.1	Materialuntersuchungen	47
5.1.1	Materialien zur Silikonverdünnung	47
5.1.2	Materialien zur elektrischen Funktionalisierung	48
5.2	Fertigungstechnologische Prozesse	51
5.2.1	Dispersion von Füllstoffen	51
5.2.2	Aufbau von Träger und Leiter	52
5.2.3	Herstellung des Elektrodenkontakts	55
5.2.4	Verbindungstechnologie	56
5.3	Design	58
5.3.1	Teststrukturen	58
5.3.2	Demonstratoren	62
5.4	Charakterisierung	64
5.4.1	Verarbeitbarkeit	64
5.4.2	Homogenität	66
5.4.3	Elektrische Eigenschaften	70
5.4.4	Mechanische Eigenschaften	76
5.4.5	Adhäsion	77
5.4.6	Kontaktierung	81
5.4.7	Langzeitstabilität	84
5.4.8	Funktionalität	85
5.4.9	Reproduzierbarkeit	92
5.4.10	Bioverträglichkeit	94
5.5	Applikation	100
5.6	Modellierung	102
5.6.1	Leitungsmechanismen	102
5.6.2	Modellentwicklung	102
6	Diskussion	105
6.1	Ergebnisse im Vergleich zur Literatur	105
6.2	Nutzung des theoretischen Ansatzes	106
6.3	Fertigung	107
6.4	Charakterisierung	108
6.4.1	Elektrische Eigenschaften	108
6.4.2	Bioverträglichkeit	110

6.5	Möglichkeiten weiterer Optimierung	110
6.5.1	Materialien	110
6.5.2	Fertigung	111
6.5.3	Charakterisierung	112
6.6	Applikation	113
6.6.1	Derzeitige Anwendungen	114
6.6.2	Alternative Anwendungen	114
6.7	Ausblick	118
7	Zusammenfassung	119
	Literaturverzeichnis	122

Abkürzungsverzeichnis

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol (Copolymer)
AlOxid	Aluminiumoxid
BrdU	Bromdesoxyuridin
By	Bayer MaterialScience AG (Vertriebspartner für CNT)
CB	Hochleitfähigkeitsruß (engl.: carbon black)
CIC	max. reversibel übertragbare Ladung (engl.: charge injection capacity)
CNT	Kohlenstoff-Nanoröhrchen (engl.: carbon nanotubes)
DL	Doppelschicht (engl.: double layer)
DMS	Dehnmessstreifen
EB	Ethidiumbromid
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EKG	Elektrokardiogramm
EMG	Elektromyogramm
FDa	Fluoresceindiacetat
G	Graphit
GUI	Benutzeroberfläche (engl.: graphical user interface)
i.H.	innere Helmholtz-Fläche
IBMT	Fraunhofer-Institut für Biomedizinische Technik
IR	Infrarot
IrOxid	Iridiumoxid
LCP	Flüssigkristallpolymer (engl.: liquid crystal polymer)
MWCNT	Mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhrchen (engl.: multi walled CNT)
PANI	Polyanilin
PDMS	Polydimethylsiloxan (Silikon)
PEDOT	Poly(3,4-Ethylendioxythiophen)
PEDOT:PSS	Poly(3,4-Ethylendioxythiophen) Polystyrolsulfonat
PES	Polyester
PI	Polyimid
PI _d	Propidiumiodid
PP	Polypropylen
PPy	Polypyrrol
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)
PTh	Polythiophen
PVA	Polyvinylalkohol

PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SA	Sigma-Aldrich Co. LLC (Vertriebspartner für CNT)
SV	Silikonverdünner
TENS	Transkutane, elektrische Nervenstimulation (engl.: transcutaneous electrical nerve stimulation)
WDM	Widerstands-Dehnungs-Messplatz
WST-1	Tetrazoliumsalz (engl.: water soluble tetrazolium)
ä.H.	äußere Helmholtz-Fläche

Abbildungsverzeichnis

1.1	Debye-Ersatzschaltbild	5
1.2	Verschiedene elektrische Schaltkreise mit gleicher Impedanz	5
1.3	Ersatzschaltbild für ein unvollständiges Perkulationsnetzwerk	7
1.4	Ersatzschaltbild für ein vollständiges Perkulationsnetzwerk	7
1.5	Ersatzschaltbild der Metall-Elektrolyt-Phasengrenze	8
1.6	Erweitertes Ersatzschaltbild der Metall-Elektrolyt-Phasengrenze	8
1.7	Strom-Spannungs-Kennlinien für Halbleiter-Elektrolyt-Übergänge	9
1.8	Ersatzschaltbild eines Halbleiter-Elektrolyt-Übergangs	9
1.9	Phasenübergang an einer makro-heterogenen Elektrode	10
1.10	Payne-Effekt bei Dehnung gefüllter Polymere	11
1.11	Mullins-Effekt bei zweifacher Dehnung gefüllter Polymere	11
1.12	Elektrodenarten gemäß dem Stand der Technik	12
2.1	Risse im PI-Trägermaterial und der Metallisierung einer Elektrodenstruktur	18
2.2	Deformation von Elektrodenkontakten	18
2.3	Ablösungen zweier Polyimid-Schichten mit Partikelmigration	19
4.1	Zeit zur Polymerisation von PDMS	28
4.2	Aufbau der Formen zu Herstellung einzelner Kompositscheiben	30
4.3	Form zur Herstellung der Elektrodenkontakte in Kleinserie	31
4.4	Messaufbau zur Durchführung von Pulstests	40
4.5	Methode zur Korrektur um die Access-Spannung	40
5.1	Vergleich der Widerstände von Komposit-Teststrukturen unterschiedlicher Kohlenstoff-Nanoröhrchen-Konzentration	49
5.2	Vergleich des Verhaltens von Graphit, Carbon-Black und Kohlenstoff-Nanoröhrchen bei Dehnung	50
5.3	Widerstands-Dehnungs-Kurven von PDMS/SV-Kompositen	51
5.4	Adaptiertes Replica-Molding-Verfahren	54
5.5	Schablonen-Verfahren	56
5.6	Technische Zeichnung einer Teststruktur	59
5.7	Skizze der Fingerstrukturen zur Impedanzspektroskopie	60
5.8	PDMS-Elektrode mit Aufbau zur Besiedelung mit Kardiomyozyten	61
5.9	Technische Zeichnungen makroskopischer Elektrodendesigns	62
5.10	Makroskopische, monopolare PDMS-Elektroden	63

5.11 Technische Zeichnungen miniaturisierter, bipolarer Elektroden designs . .	63
5.12 Miniaturisierte, bipolare PDMS-Elektroden	64
5.13 REM-Aufnahmen des CNT- und Glimmer-PDMS-Komposits	67
5.14 Raman-Mikroskopie-Aufnahmen und Korrelations-Graphen von Leiterbahnen	68
5.15 Raman-Mikroskopie-Aufnahmen von Elektrodenkontakten	69
5.16 Thermographische Momentaufnahmen einer CNT-PDMS-Probe	70
5.17 Thermographische Momentaufnahmen einer CNT-PDMS-Probe (Vergrößerung)	71
5.18 Impedanzspektren des CNT-PDMS-Komposits und Glimmer-PDMS-Komposits	71
5.19 Einfluss von PEDOT:PSS auf Übergangsimpedanz von CNT-PDMS-Elektroden	72
5.20 Einfluss von PEDOT:PSS auf Übergangsimpedanz von Glimmer-PDMS-Elektroden	73
5.21 Spezifische Leitfähigkeit des CNT-PDMS-Komposits gegenüber der Füllstoffkonzentration	73
5.22 Widerstand multipliziert mit der Länge von Leiter-Proben gegenüber deren Querschnitt	74
5.23 Abweichung der Impedanzen bipolarer Elektrodenstrukturen	75
5.24 Einfluss mechanischer Belastung auf Oberflächenwiderstand	75
5.25 Elastizitätsmodul des Trägermaterials	76
5.26 Einfluss von Plasmaaktivierung der Trägerfolie auf die Haftkraft	77
5.27 Haftkraft für verschiedene Prozessvarianten nach Plasmaaktivierung . . .	78
5.28 Haftkraft für verschiedene Vernetzungstemperaturen	79
5.29 Haftkraft in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit der Trägerfolie	80
5.30 Haftkraft in Abhängigkeit vom Temperprozess	81
5.31 Gitterschnitttests an der PEDOT:PSS-Beschichtung auf CNT-PDMS	82
5.32 Leitwerte der zur Optimierung der Kontaktierung aufgebauten Demonstratoren	83
5.33 Ablösungen zwischen Leiter und Träger einer Elektrodenstruktur	84
5.34 Widerstand der Kontaktierung bei beschleunigter Alterung	85
5.35 Übergangsimpedanz chemisch belasteter PDMS-Elektroden	86
5.36 Übergangsimpedanz zyklisch gedehnter PDMS-Elektroden	86
5.37 Impedanzspektren der makroskopischen PDMS-Elektroden	87
5.38 Impedanzspektren der miniaturisierten PDMS-Elektroden	88
5.39 Strom-Spannungs-Kennlinien einer miniaturisierten PDMS-Elektrode . .	88
5.40 Zyklische Voltammogramme einer makroskopischen PDMS-Elektrode . .	89
5.41 Zyklische Voltammogramme einer miniaturisierten PDMS-Elektrode . . .	89
5.42 Beispielhafte Datenauswertung zur Bestimmung der Spannungsantwort .	90

5.43	Stimulationsströme zur Bestimmung der CIC und Spannungsantwort der makroskopischen PDMS-Elektroden	91
5.44	Stimulationsströme zur Bestimmung der CIC und Spannungsantwort der miniaturisierten PDMS-Elektroden	91
5.45	Vergleich extremaler Spannungen mit den Spannungsgrenzen makroskopischer und miniaturisierter PDMS-Elektroden	92
5.46	Widerstands-Dehnungs-Messplatz	94
5.47	Screenshot der GUI des WDM	95
5.48	Mit WDM ermittelte Kalibrierkurve	95
5.49	<i>In-vitro</i> -Zytotoxizitätstests der Elektrodenmaterialien	96
5.50	Phasenkontrast und Lebend/Tot-Färbung von Lungen-Fibroblasten bei Direktkontakt mit den Elektrodenmaterialien	97
5.51	Kardiomyozyten neben Elektrodenkontakt	98
5.52	Periodenlängen der Kontraktionen	99
5.53	Intensitäten in Videos vs. Potentialverläufe von Kardiomyozyten (Elektrode 1, Tag 3)	99
5.54	Intensitäten in Videos vs. Potentialverläufe von Kardiomyozyten (Elektrode 2, Tag 7 und 8)	100
5.55	Oberflächen-EMG über PDMS- und Ag/AgCl-Elektroden	101
5.56	EKG-Signale über unterschiedliche Elektroden	101
5.57	Anpassung des Geddes-Baker-Modells an Impedanzspektren	103
5.58	Modell zur Beschreibung der Phasengrenze	103
5.59	Anpassung des Modells aus Abbildung 5.58 an Impedanzspektren	104
6.1	Dehnungsabhängigkeit des Widerstandes hinsichtlich Anwendung	116
6.2	Prinzipiskizze eines mechanoelektrischen Sensors	117

Tabellenverzeichnis

1.1	Mögliche Materialien für Elektrodenkomponenten	14
1.2	Elastizitätsmoduln medizinischer Materialien	14
4.1	Verwendete Geräte	23
4.2	Verwendete Programme	25
4.3	Prozessparameter zur Kathodenzerstäubung	33
4.4	Gitterschnittkennwerte nach DIN EN ISO 2409	37
4.5	U-Wert-Tabelle für ein Signifikanzniveau von 5 %	45
5.1	Füllstoffe und Konzentrationen für Komposite auf Basis von MED-6015 .	48
5.2	Widerstände ungedehnter Teststrukturen	49
5.3	Einfluss der Mischparameter auf die Erwärmung und Verarbeitbarkeit von CNT-PDMS-Kompositen	53
5.4	Verarbeitbarkeit von CNT-PDMS-Kompositen	66
5.5	Elastizitätsmoduln der Elektrodenkomponenten	76
5.6	Haftungsmatrix der unterschiedlichen Elektrodenkomponenten	77
5.7	Prozessvarianten zur Verbesserung der Adhäsion	78
5.8	Impedanz bei unterschiedlichen Kontaktierungsmethoden	82
5.9	Widerstände zur Berechnung der Access-Spannung	90
5.10	Fertigungsanweisung zur Herstellung des Trägermaterials	92
5.11	Fertigungsanweisung zur Herstellung des Elektrodenkontaktmaterials . .	93
5.12	Fertigungsanweisung zur Herstellung des Leitermaterials	93
5.13	Ergebnisse des direkten Zellkontakttests	98
5.14	Parameter zur Anpassung des in Abbildung 5.58 dargestellten Modells . .	104

1 Einleitung

Elektroden ermöglichen eine Ladungsübertragung zwischen biologischem Gewebe und technischen Systemen. Sie besitzen Elektrodenkontakte, die über einen elektrischen Leiter und eine Kontaktierungsstelle mit der zugehörigen Elektronik verbunden sind. Ummantelt wird dieses System gewöhnlich von einem isolierenden Trägermaterial. Je nach Material und Aufbau ist die Elektrodenstruktur entweder starr oder flexibel. Hinsichtlich des Übertragungsverhaltens unterscheidet man zwischen polarisierbaren und unpolarisierbaren Elektroden. Am Übergang zwischen perfekt polarisierbaren Elektroden und elektrolytischen Flüssigkeiten, wie sie im Gewebe vorkommen, kann ein Stromfluss ausschließlich über Umladungsprozesse stattfinden. Die Oberfläche einer unpolarisierbaren Elektrode kann hingegen von Ladungsträgern durchtreten werden. Im Idealfall ist dieser Übergang rein ohmsch. Bei realen Elektroden finden beide Prozesse zu unterschiedlichen Anteilen parallel statt. Der faradaysche Ladungsdurchtritt wird zudem von der Diffusion der Ladungsträger im Elektrolyten beeinflusst. Diese elektrochemischen Prozesse an der Elektrodenoberfläche und im Elektrolyten können elektrisch über Ersatzschaltbilder beschrieben werden [109].

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Weiterentwicklung der Elektrodentechnologie leisten. Dazu werden Untersuchungen und Entwicklungen zu Elektroden auf Polymerbasis beschrieben. Zu Beginn werden Elektroden im Gebiet der Medizintechnik eingeordnet. Es folgen theoretische Betrachtungen zum Transport von Ladungsträgern in Materialien, die für polymerbasierte Elektroden relevant sind, sowie an der Grenzfläche zu biologischem Gewebe. Die Ausführungen zum aktuellen Stand der Technik in diesem Gebiet bilden die Grundlage für die Problemanalyse und die daraus abgeleitete Aufgabenstellung.

1.1 Elektroden in der Medizintechnik

Die medizinischen Einsatzgebiete von Elektroden liegen zum einen in der Ableitung und Stimulation für diagnostische Zwecke, beispielsweise zur Erfassung der Nervenleitgeschwindigkeit. Zum anderen werden sie in der Therapie zur Stimulation eingesetzt. Durch Einbringen von Ladung in das Gewebe werden dabei gezielt Aktionspotentiale in Nerven oder Muskeln provoziert. Implantierbare Elektroden können nahe am Entstehungsort der abzuleitenden Potentiale bzw. am gewünschten Stimulationsort eingesetzt werden. Diese hohe Selektivität erfordert kleine Dimensionen der Strukturen [93]. Derartige Elektroden sind meist für einen chronischen Einsatz ausgelegt. Oberflächen-

elektroden werden dagegen auf der Haut eingesetzt. Dabei werden Stimulationsströme stark gestreut und Überlagerungen abzuleitender Potentiale durch anderen Quellen fallen stärker ins Gewicht. Um hohe Impedanzen am Übergang zur Haut zu vermeiden, müssen derartige Elektroden eine große Oberfläche haben. Die Elektroden sind einfach auszutauschen und werden oft für Kurzzeitanwendungen eingesetzt.

Das breite Anwendungsspektrum von Elektroden zeigt ihre Bedeutung in der Medizin und Medizintechnik. Die zunehmende Erhöhung der Lebenserwartung führt unter anderem zu einer zunehmenden Häufigkeit von Krankheiten. 2013 starben ungefähr 6,2 Mio. Menschen an Herz-Kreislauf-Krankheiten. Diese Zahl wird sich laut Welt-Gesundheits-Organisation (WHO) bis 2030 auf 23 Mio. erhöhen. 2013 waren zudem weltweit mehr als 50 Mio. Menschen an Epilepsie erkrankt [67]. Es besteht daher Bedarf an neuen und innovativen Methoden für Diagnostik und Therapie. Der Markt für druckbare, flexible und dehnbare Sensoren wird im Jahr 2030 mit schätzungsweise 6 Mrd. US\$ 1,76 % des globalen Marktes für flexible Elektronik beanspruchen [41]. Im Bionik-Markt nahmen 2015 künstliche Gliedmaßen den größten Teil ein, gefolgt von künstlichen Herzen [68]. Der globale Markt für Bionik setzte 2014 ein Volumen von 7,96 Mrd. US\$ um. Ihm wird ein Wachstum von 13,2 % pro Jahr von 2015 bis 2021 prognostiziert [68]. Bionische Implantate sind auf Elektroden angewiesen, um mit dem Körper elektrisch interagieren zu können. Dem Markt für Elektroden für medizinische Geräte wird für 2019 ein Volumen von 1451,2 Mio. US\$ prognostiziert [67].

Aufgrund der wachsenden Bedeutung müssen Elektroden immer weiter optimiert werden. Ideale Elektroden könnten bioelektrische Potentiale direkt am Ort der Entstehung erfassen bzw. gezielt Aktionspotentiale evozieren. Sie würden die Nutzsignale deutlich erfassen bzw. das gewünschte Gewebe hoch selektiv stimulieren. Durch geringe Übergangsimpedanzen, kleine Materialwiderstände und Abschirmung gegenüber Störfeldern beeinflussten sie die Stimulationsströme oder erfassten Spannungen nicht und auch die elektrischen Vorgänge im Körper blieben frei von Rückwirkungen. Idealerweise könnten unbegrenzte Ladungsmengen ohne elektrochemische Reaktionen an den Elektroden übertragen werden. Dies geschähe ausschließlich durch direkte Ladungsübertragung ohne Umladungsprozesse. Der Körper nähme ideale Elektroden als körpereigen wahr. Zwischen den verwendeten Materialien und zum Gewebe hin träten bei mechanischer Belastung keine Spannungen auf. Hinsichtlich der Handhabung wären diese Elektroden problemlos sterilisierbar und leicht applizierbar. Sie wären einfach, schnell und kostengünstig herzustellen. Außerdem wären ideale Elektroden überall am und im Körper einsetzbar.

1.2 Theoretische Grundlagen

Die elektrischen Vorgänge an der Grenzfläche von Elektroden zu angrenzendem Gewebe sind die Grundlage für deren Funktion als Schnittstelle zwischen technischen und biologischen Systemen. Im Folgenden wird daher ein Überblick über die Beschreibung dieser Phasengrenze durch Ersatzschaltbilder geboten.

1.2.1 Elektrochemie als Ersatzschaltbild

Die Beziehungen zwischen Ladung und Potential sind unabhängig von der Ladungsträgerart. Elektronenleiter und Ionenleiter können damit in gleicher Art beschrieben werden. Dasselbe gilt für den Übergang zwischen derartigen Materialien [6, S. 27].

Über die Kombination analoger elektrischer Bauelemente ist es möglich, die Bewegung von Elektronen gezielt zu manipulieren. Alle verwendeten Elemente, wie beispielsweise Widerstände, Kondensatoren, Spulen, Dioden oder Transistoren, verhalten sich beim Anlegen einer elektrischen Spannung auf ihre eigene, charakteristische Art und Weise. Durch den Aufbau eines analogen Schaltkreises kann eine technische Aneinanderreihung unterschiedlicher elektrischer Feldstärken und -richtungen innerhalb von Elektronenleitern realisiert werden. Das Verhältnis der Momentanwerte von Spannung \underline{u} und Strom \underline{i} wird mit $j = \sqrt{-1}$ über die komplexe Impedanz

$$\underline{Z} = |\underline{Z}| \cdot e^{j\phi} = \frac{\underline{u}}{\underline{i}} \quad (1.1)$$

definiert, wobei ϕ der Phasenwinkel zwischen Strom und Spannung ist. Die Impedanz \underline{Z} der Reihenschaltung eines Widerstandes R , eines Kondensators C und einer Spule L ist, mit ω als Frequenz, gegeben durch die Addition ihrer Einzelimpedanzen \underline{Z}_R , \underline{Z}_C und \underline{Z}_L

$$\underline{Z} = \underline{Z}_R + \underline{Z}_C + \underline{Z}_L = R + \frac{1}{j\omega C} + j\omega L. \quad (1.2)$$

In Salzen, Elektrolyten oder ionisierten Gasen findet der Ladungstransport über Ionen anstatt Elektronen statt. Gleiches gilt für die intra- und extrazelluläre Flüssigkeit im Körper. Über Gradienten der Ionenkonzentration können hier ebenfalls elektrische Felder und Potentiale entstehen. Am Übergang zwischen Elektronen- und Ionenleitern werden diese einerseits durch chemische Reaktionen und andererseits durch Ladungsverschiebungen in beiden Materialien bedingt. Wie in analogen Schaltkreisen resultiert daraus ein charakteristisches Verhalten des Gesamtsystems. Dieses kann auf Basis der physikochemischen Gegebenheiten anhand analoger Äquivalentschaltkreise (auch Ersatzschaltbilder) mit der gleichen charakteristischen Impedanz beschrieben werden.

Als allgemeines Beispiel für diesen Zusammenhang kann die sich durch ein zeitabhängiges elektrisches Feld (E-Feld) $E(t)$:

$$E(t) = E_0 e^{j\omega t} = E_0 (\cos(\omega t) + j \sin(\omega t)), \quad (1.3)$$

ändernde dielektrische Ladungsverschiebung $D(t)$ dienen. Diese setzt sich aus drei Teilen zusammen: Einem Vakuum-Teil $D_{Vak} = \varepsilon_0 E$, einer resonanten Polarisation ohne Phasenverschiebung $P_{res} = (\varepsilon_\infty - 1)\varepsilon_0 E$ und einer phasenverschobenen Polarisation durch Dipolrotation $P_{rel} = (\varepsilon_r - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0 E$:

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_r E(t) = P_{rel}(t) + P_{res}(t) + D_{Vak}(t). \quad (1.4)$$

Dabei ist ε_r die relative Permittivität, ε_0 die des Vakuums und ε_∞ die Permittivität im Grenzübergang zu hohen Frequenzen ω . Für große Zeiten geht P_{rel} durch $\varepsilon_s = \varepsilon_r(t \rightarrow \infty)$ in $P_{rel,s} = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0 E$ über. Die Polarisation über Dipolrotation ist gegenüber $E(t)$ um die Phase ϕ verschoben [38]:

$$P_{rel}(t) = P_{rel,0} e^{j(\omega t + \phi)}. \quad (1.5)$$

Durch Fourier-Transformation und unter der Annahme einer Kinetik erster Ordnung, mit:

$$\frac{dP_{rel}(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (P_{rel,s} - P_{rel}(t)), \quad (1.6)$$

kann dies im Frequenzraum über

$$P_{rel}(\omega) = \frac{P_{rel,s}}{1 + j\omega\tau} \quad (1.7)$$

dargestellt werden [38]. Dabei ist τ die Zeitkonstante des Relaxationsprozesses. Eingesetzt in $D(\omega)$ erhält man mit $P_{res}(\omega) + D_{Vak}(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty E(\omega)$:

$$D(\omega) = P_{rel}(\omega) + P_{res}(\omega) + D_{Vak}(\omega) = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + j\omega\tau} E(\omega) + \varepsilon_0 \varepsilon_\infty E(\omega) \quad (1.8)$$

und mittels $D(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_r E(\omega)$ ergibt dies, nach Eliminierung von $\varepsilon_0 E(\omega)$ sowie umgestellt nach ε_r , die Debye-Gleichungen für die komplexe relative Permittivität [38]:

$$\varepsilon_r(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} + \varepsilon_\infty - j\omega\tau \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (1.9)$$

Gleichung 1.9 beschreibt damit die Reaktion eines Dielektrikums auf ein sich zeitlich veränderndes E-Feld. Der Zusammenhang zur Darstellung durch elektrotechnische Schaltkreise wird dadurch deutlich, dass diese Beziehung auch aus der komplexen Impedanz des in Abbildung 1.1 dargestellten Schaltkreises hergeleitet werden kann:

$$\underline{Z} = \left(\frac{\omega^2 R C_2^2}{1 + \omega^2 R^2 C_2^2} + j \left(\frac{\omega C_2}{1 + \omega^2 R^2 C_2^2} + \omega C_1 \right) \right)^{-1} \quad (1.10)$$

Dazu nutzt man die Beziehung $\underline{Y} = \underline{Z}^{-1} = j\omega C(\omega) = j\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega) A/d$, die Zeitkonstante $\tau = RC_2$ sowie $C_2 = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \varepsilon_0 A/d$ und $C_1 = \varepsilon_\infty \varepsilon_0 A/d$ (A : Fläche des Kondensators, d : Abstand der Kondensatorplatten) [77, S. 30 ff.].

Daraus folgt, dass sich die E-Feld-bedingte frequenzabhängige dielektrische Verschiebung von Ladungsträgern in Form einer frequenzabhängigen Impedanz beschreiben lässt. Dasselbe Impedanzspektrum ergibt sich durch die Beaufschlagung des in Abbildung 1.1 dargestellten Ersatzschaltbildes mit einer frequenzvariieren Wechselspannung und Messung des frequenzabhängigen Stromes.

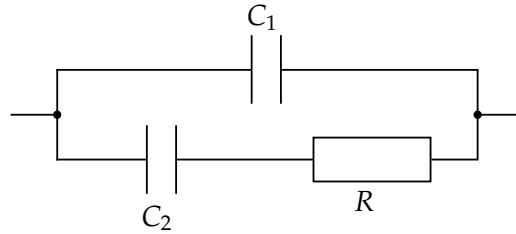


Abbildung 1.1: Debye-Ersatzschaltbild der Reaktion eines Dielektrikums auf ein sich zeitlich veränderndes elektrisches Feld [nach 77, S. 32]

Die Zuordnung zwischen Impedanz und Ersatzschaltbild ist jedoch nicht eineindeutig [77]. Der frequenzabhängige Impedanzverlauf kann meist durch mehr als ein Ersatzschaltbild reproduziert werden (siehe Abbildung 1.2).

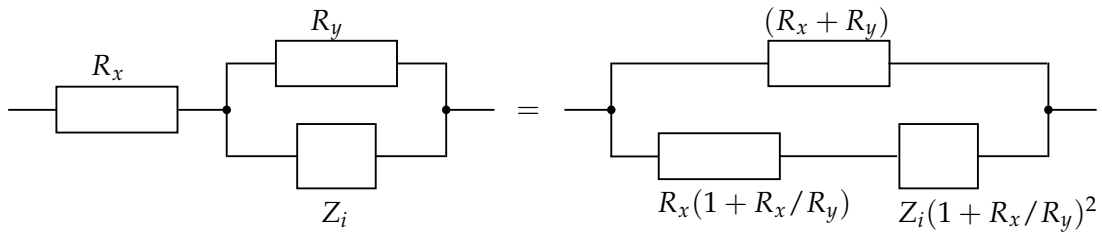


Abbildung 1.2: Verschiedene elektrische Schaltkreise mit gleicher Impedanz [nach 77]

Für die Analyse von Impedanzspektren werden daher weitere Informationen über die Art der zugrunde liegenden Prozesse benötigt. Zudem ist die Verknüpfung zwischen Strom und Spannung nur für lineare Systeme in Elektronen- und Ionenleitern und an deren Grenzflächen gleich. Der Übergang an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt kann jedoch hochgradig nichtlinear sein. Dies gilt insbesondere dann, wenn hohe Spannungen bzw. Ströme umgesetzt werden. Auch die Geometrieabhängigkeit der Stromverteilung an der Elektrode und die Frequenzabhängigkeit mancher elektrochemischer Eigenschaften resultieren in einer gewissen Ungewissheit in der Zuordnung [6, S. 27 ff.].

1.2.2 Elektrische Leitung in Polymeren

Werden Polymere als leitfähige Komponente in Elektroden eingesetzt, müssen deren Leitungsmechanismen betrachtet werden. Elektrische Leitung in Polymeren kann über zwei Mechanismen erreicht werden.

Polymere, deren Molekülstruktur selbst leitfähig ist, werden intrinsisch leitfähig genannt. Die Elektronen der pz-Orbitale ihrer Kohlenstoffatome können sich idealerweise über das gesamte Polymer frei bewegen. Durch die Peierls-Verzerrung innerhalb der Polymerkette wird die Delokalisation der Elektronen gestört und die Leitfähigkeit reduziert. Diese tritt aufgrund der Bestrebung des Elektronensystems zur Energieminimierung auf. Eine Dotierung, d.h. die Einbringung zusätzlicher Ladungen in die Polymere über Oxidation oder Reduktion kann dem entgegenwirken. Über Hopping- oder Tunnelprozesse werden bei ausreichend großen Feldstärken Potentialbarrieren zwischen den Bereichen der Delokalisation überwunden [48][98][113, S. 15 ff.].

Das Einbringen von leitfähigen Partikeln (z.B. Kohlenstoff-Nanoröhrchen) in ein nicht leitfähiges Matrixpolymer (z.B. Silikon) führt ab einer gewissen Partikelkonzentration dazu, dass ein Perkulationsnetzwerk entsteht. Damit bildet das Kompositmaterial ebenfalls eine elektrische Leitfähigkeit aus [24]. Ein solches Netzwerk erhöht sowohl die Viskosität des Komposits, als auch dessen elektrischen Leitfähigkeit ab einer gewissen Grenzkonzentration sprunghaft [32].

Die Impedanz gefüllter Polymere (z.B. Carbon-Black in Polyethylen [138]) ist abhängig von der Struktur des Perkulationsnetzwerkes im Material. Bei Partikelkonzentrationen im Perkulationsbereich ist bereits eine gewisse Leitfähigkeit des Komposits vorhanden. Es sind jedoch noch viele Partikel durch Polymer voneinander getrennt. An diesen Stellen bilden sich Kapazitäten aus. Die Impedanz hat dadurch neben einem resistiven auch einen kapazitiven Anteil. Ein vorgeschlagener Äquivalentschaltkreis ist in Abbildung 1.3 dargestellt, wobei R_P den Widerstand der Partikel, C die Kapazität und R_C der Kontaktwiderstand zwischen den Partikeln ist [138]. Die Impedanz berechnet sich entsprechend zu

$$\underline{Z} = R_P + \frac{R_C}{1 + \omega^2 R_C^2 C^2} - j \frac{\omega R_C^2 C}{1 + \omega^2 R_C^2 C^2}. \quad (1.11)$$

Für hohe Partikelkonzentrationen ist das Perkulationsnetzwerk vollständig. Die Perkulationspfade sind sehr komplex und schlingen sich durch die Polymermatrix. Dies verursacht induktive Einflüsse auf die Impedanz (repräsentiert durch die Induktivität L), wohingegen kapazitive Effekte keine Rolle mehr spielen (vergleiche Abbildung 1.4). Die Impedanz dieses Systems berechnet sich unter Berücksichtigung von $R_C \ll R_P$ zu

$$\underline{Z} = R_P + R_C + j\omega L \approx R_P + j\omega L. \quad (1.12)$$

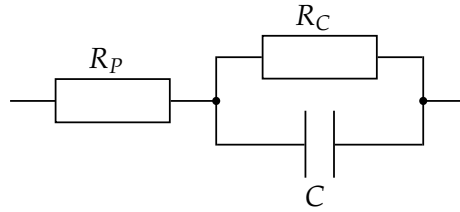


Abbildung 1.3: Ersatzschaltbild für den Ladungstransport in einem unvollständigen Perkulationsnetzwerk [nach 138]

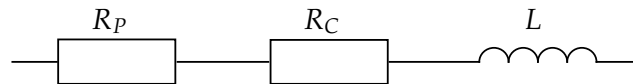


Abbildung 1.4: Ersatzschaltbild für den Ladungstransport in einem vollständigen Perkulationsnetzwerk [nach 138]

1.2.3 Ladungsübertragung

Am Übergang zwischen Metallelektrode und Elektrolyt können Redoxreaktionen stattfinden, bei denen Elektronen (e^-) aufgenommen oder abgegeben werden, oder eine der folgenden chemischen Reaktionen:

- Metallionen (Me^{z+}) der Lösung rekombinieren mit Elektronen und lagern sich an der Elektrode ab,
- Metallatome (Me) werden ionisiert und gehen in die Lösung über.

Dies kann über die Reaktionsgleichung



ausgedrückt werden [45, S. 75]. Das sich an der Grenzfläche ausbildende Elektrodenpotential wirkt der Reaktion über elektrostatische Kräfte entgegen, sodass sich ein Gleichgewicht einstellt. In erster Näherung bildet sich eine starre helmholtzsche Doppelschicht aus. Aufgrund der Adsorption von Lösungsmitteldipolen, Ionen sowie Molekülen an der Elektrodenoberfläche und der Diffusion von Ionen in der Elektrolytlösung muss diese unterteilt werden. Die adsorbierten Teilchen bilden die „innere“ und die ionischen Überschussladungen die „äußere Helmholtz-Fläche“ (i.H. und ä.H.). Im einfachsten Fall können diese Ladungsschichten zusammengefasst mit ihren Gegenpolen in der Elektrode als Plattenkondensator betrachtet werden [7, S. 543 ff.][45, S. 119 ff.]. Dessen Kapazität C_{DL} berechnet sich aufgrund der Reihenschaltung der Helmholtz-Kapazität C_H und der Kapazität der diffusen Doppelschicht C_d zu

$$\frac{1}{C_{DL}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_d}. \quad (1.14)$$

Ladungs-Durchtrittsreaktionen zum Aufbau des Elektrodenpotentials oder bei Störungen des Gleichgewichts werden durch einen parallel zum Kondensator geschalteten

Widerstand R_F dargestellt [85, S. 57]. In Kombination mit dem in Reihe geschalteten Widerstand des Elektrolyten R_{EL} ergibt dies das in Abbildung 1.5 dargestellte Ersatzschaltbild für Metallelektroden. Das Elektrodenpotential E_P wird R_F und C_{DL} parallelgeschaltet.

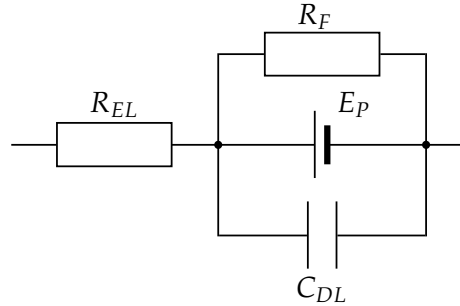


Abbildung 1.5: Ersatzschaltbild der Metall-Elektrolyt-Phasengrenze [nach 85, S. 57]

Zur Berücksichtigung von Diffusionseffekten kann ein Warburg-Element die Parallelschaltung von R_F und C_{DL} ersetzen. Dieses kombiniert einen Widerstand R_W und ein Konstantphasenelement CPE_W (mit einer Phase von 45°) in Reihe [40]. Die Impedanz eines Konstantphasenelements wird über die Parameter Q und α definiert zu:

$$\underline{Z}_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}. \quad (1.15)$$

Der Exponent kann Werte zwischen $\alpha = 0$ und 1 annehmen, wobei die Impedanz im Grenzübergang zu $\alpha = 0$ rein ohmsches und bei $\alpha = 1$ rein kapazitives Verhalten zeigt [40].

Randles ergänzte dieses Ersatzschaltbild durch eine zum Warburg-Element parallel geschaltete Helmholtz-Kapazität, Geddes und Baker durch einen Faraday-Widerstand [104, S. 14 ff.]. In Abbildung 1.6 ist das Geddes-Baker-Modell beispielhaft dargestellt. Das Elektrodenpotential wird in dieser und in den folgenden Darstellungen vernachlässigt.

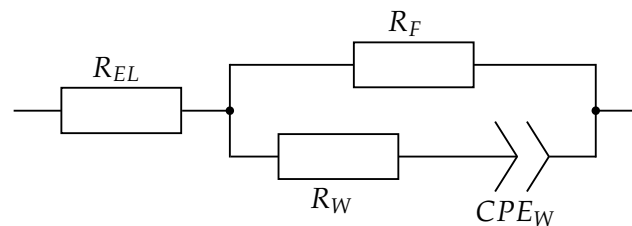


Abbildung 1.6: Ersatzschaltbild der Metall-Elektrolyt-Phasengrenze mit Berücksichtigung faradayscher Ladungsübertragung und Diffusion [nach 40][nach 104, S. 16]

Bei Verwendung halbleitender Elektroden können sich Ladungen parallel zu Raumladungszonen ansammeln und Impedanzen unterschiedlicher Zeitkonstanten hervorrufen. Diese werden als vielfache Parallelschaltung von Reihen- R - C -Elementen dargestellt [133]. Eine Vereinfachung dieser „transmission line“ besteht in deren Zusammenfassung

durch eine Reihenkombination aus Widerstand und Konstantphasenelement [6][78]. Beim Übergang von einem n-Typ-Halbleiter zu einem Elektrolyten können die Ladungsträger entweder direkt aus dem Valenzband kommen oder an Oberflächenzuständen gefangen sein und von dort in den Elektrolyten übertreten [8]. Ob sich energetische Zustände an der Halbleiteroberfläche befinden kann an der Strom-Spannungs-Kennlinie der Grenzfläche abgelesen werden. Abbildung 1.7 zeigt schematisch die Kennlinien der beiden Übertragungsszenarien.

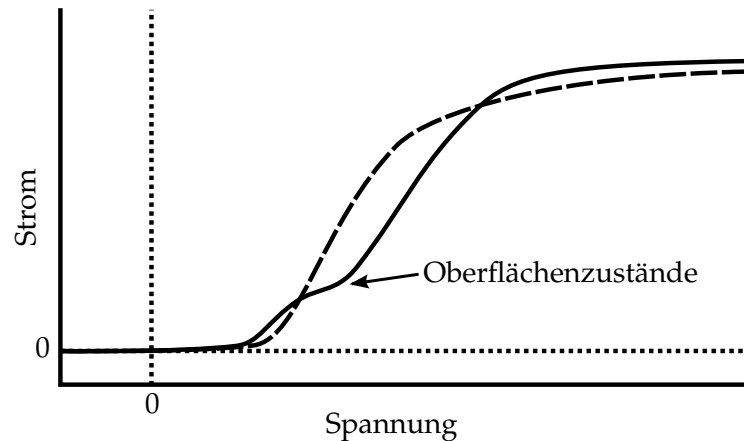


Abbildung 1.7: Strom-Spannungs-Kennlinien für Halbleiter-Elektrolyt-Übergänge mit (durchgezogene Linie) und ohne (gestrichelte Linie) Oberflächenzustände [nach 8]

Vereinfacht beinhaltet die Darstellung eines Halbleiter-Elektrolyt-Übergangs die Parallelschaltung eines Kondensators zur Repräsentation der Raumladungszone C_{RL} , des Widerstandes der faradayschen Ladungsübertragung R_F und gegebenenfalls eines Reihen- R - CPE -Elements zur Berücksichtigung von Oberflächenzuständen (R_{OZ} und CPE_{OZ}). Ergänzungen um die Kapazität der Helmholtz-Doppelschicht C_{DL} und Widerstände für die Raumladungszone R_{RL} , den Halbleiter R_{HL} und die Elektrolytlösung R_{EL} sind möglich [133]. Dies ist in Abbildung 1.8 dargestellt, wobei die Widerstände von Elektrolyt und Halbleiter unter einem Zuleitungswiderstand $R_{ZL} = R_{HL} + R_{EL}$ zusammengefasst wurden.

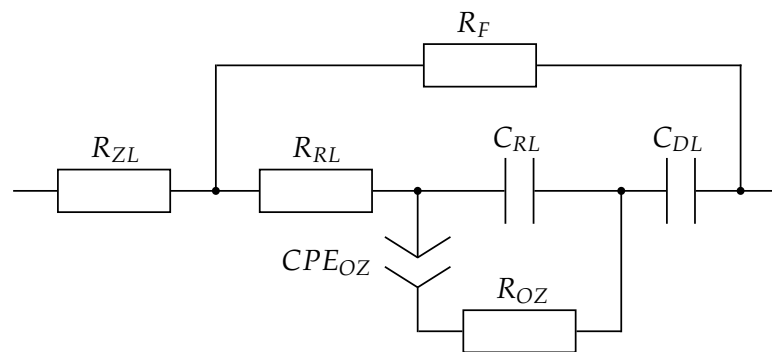


Abbildung 1.8: Ersatzschaltbild eines Halbleiter-Elektrolyt-Übergangs [nach 133]

Ursache für die oft beobachtete Frequenzdispersion in Impedanzspektren, also die auftretende Abweichung vom idealen Halbkreis in der Nyquist-Darstellung, ist die Heterogenität der Oberflächenenergie. Diese kann unterschiedliche Ursachen auf atomarer, mikroskopischer oder mesoskopischer Ebene haben. Beispiele hierfür sind atomare Defekte [60][61], Oberflächen-Inhomogenitäten oder Rauheit [78]. Unabhängig von ihrem Ursprung kann diese Frequenzdispersion in Form von parallel geschalteten R - C -Reihen und damit über Konstantphasenelemente dargestellt werden [25][78]. Dadurch wird der Anstieg der Amplitude der Impedanz mit abnehmender Frequenz gesenkt [123]. Die Bildung der Doppelschicht wird durch die Oberflächenstruktur der Elektrode jedoch nur wenig beeinflusst [56]. Makroskopisch heterogene Elektrodenoberflächen verhalten sich wie mehrere verschiedene Elektroden. Ihre Impedanz wird entsprechend aus der parallelen Summe globaler Impedanzen zusammengesetzt. Für eine zweiphasige makro-heterogene Elektrode, wie in Abbildung 1.9 dargestellt, ergibt dies:

$$\underline{Z} = R_{EL} + \left(\left(\frac{1}{Q_1(j\omega)^{\alpha_1}} \right)^{-1} + \left(\Delta R + \frac{1}{Q_1(j\omega)^{\alpha_2}} \right)^{-1} \right)^{-1}. \quad (1.16)$$

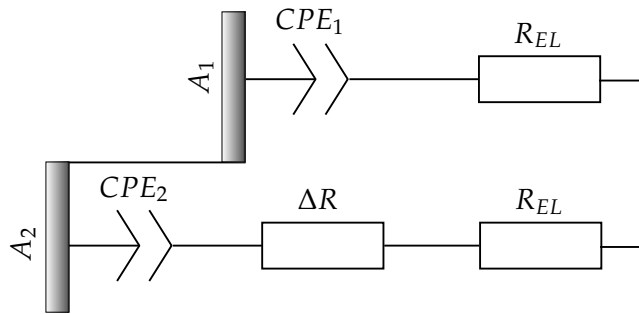


Abbildung 1.9: Phasenübergang an einer makro-heterogenen Elektrodenoberfläche, Heterogenität dargestellt über zwei Oberflächen A_1 und A_2 mit unterschiedlichem Übertragungsverhalten (CPE_1 gegenüber CPE_2 und ΔR , [nach 78])

1.2.4 Effekte bei Dehnung

Bei einer unvollständigen Homogenisierung existieren in gefüllten Polymere neben separierten Partikeln größere oder kleinere nicht dispergierte Agglomerate. Diese Ansammlungen können im Ruhezustand Polymerketten einschließen. Dadurch bilden sich größere Cluster, die sich wie eigenständige Partikel verhalten. Die eingeschlossenen Polymerketten erhöhen künstlich die Partikelkonzentration, was zu einem erhöhten E-Modul führt. Beim Aufbrechen dieses Zusammenschlusses durch Dehnung geht dieser Effekt verloren, sodass der E-Modul sich auf seinen tatsächlichen Wert reduziert [15][16][100][129]. In Abbildung 1.10 ist das Verhalten gefüllter Polymere bei geringen Dehnungen skizziert.

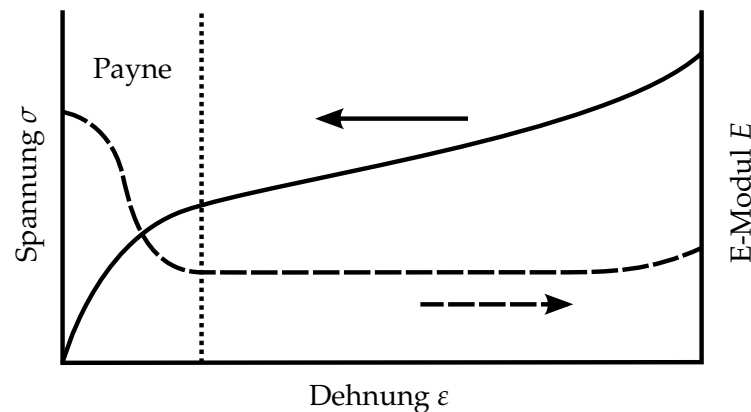


Abbildung 1.10: Payne-Effekt auf Spannung (durchgezogene Linie) und E-Modul (gestrichelte Linie) bei Dehnung gefüllter Polymere, Anahme des E-Moduls und entsprechende Verringerung des Spannungsanstieges bei geringen Dehnungen (links der gepunkteten Trennung; [nach 129])

Durch Dehnung von gefüllten Polymeren kommt es außerdem zur irreversiblen Zerstörung des verfestigenden Effekts der Partikel auf das Kompositmaterial [90]. Die Erweichung tritt hauptsächlich beim ersten Dehnungszyklus auf und ist bei weiteren Dehnungen deutlich geringer. Sie kann nur bei Dehnungen, die geringer sind als die maximale vorherige Dehnung beobachtet werden. Der Spannungs-Dehnungs-Verlauf passt sich der ursprünglichen Kurve an, wenn die Dehnung den Wert der vorherigen erreicht hat. Abbildung 1.11 zeigt das Verhalten der Spannung über zwei Dehnungszyklen.

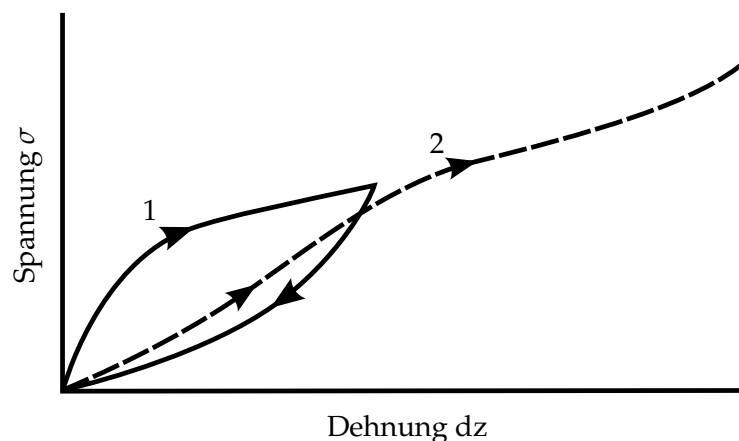


Abbildung 1.11: Mullins-Effekt auf die Spannung bei zweifacher Dehnung gefüllter Polymere; Bei wiederholter Dehnung weicht die Spannungskurve vom ursprünglichen Verlauf ab (gestrichelte Linie) und gleicht sich erst bei Dehnungen an, die größer als die vorherige (durchgezogene Linie) sind [nach 129]

1.3 Stand der Technik

Der aktuelle Stand der Technik umfasst verschiedene Elektrodenarten. Im Folgenden werden diese kurz vorgestellt. Zudem werden üblicherweise verwendete Materialien und die Grenzflächen zwischen diesen betrachtet. Augenmerk liegt dabei hauptsächlich auf der Einsatzmöglichkeit der Elektrodenstrukturen in bewegtem Gewebe sowie der mechanischen Belastbarkeit der Materialien. Als Maß für die Belastbarkeit wird der Elastizitätsmodul herangezogen. Die Geometrie der Strukturen spielt ebenfalls eine Rolle, wird jedoch in dieser Arbeit nur in Ansätzen betrachtet.

1.3.1 Elektrodenarten

Für die transkutane Erfassung von Elektromyogrammen werden einzelne Elektroden oder Elektrodenarrays aus zwei und mehr Elektroden verwendet. Es wird empfohlen Ag/AgCl-Elektroden mit Gel zu verwenden [63]. Oberflächenelektroden aus anderen Materialien wie PDMS-Kompositen können jedoch eine sehr ähnliche Signalqualität erzielen [106]. Es werden weiterhin Polymer-Partikel-Komposite (PDMS-Silber, PDMS-CNT, PP-Kupfer u.a.) genutzt [50][144]. Diese werden entweder direkt über einen Metallknopf kontaktiert [58] (vgl. Abbildung 1.12, links) oder mit metallischen Leiterstrukturen beschichtet [73]. Zur Verbesserung des Hautkontakts wurden mikrostrukturierte Oberflächen beschrieben [101]. Großflächige TENS-Elektroden dienen zum Beispiel der Durchblutungsförderung und Schmerztherapie [36][79, S. 573 ff.].

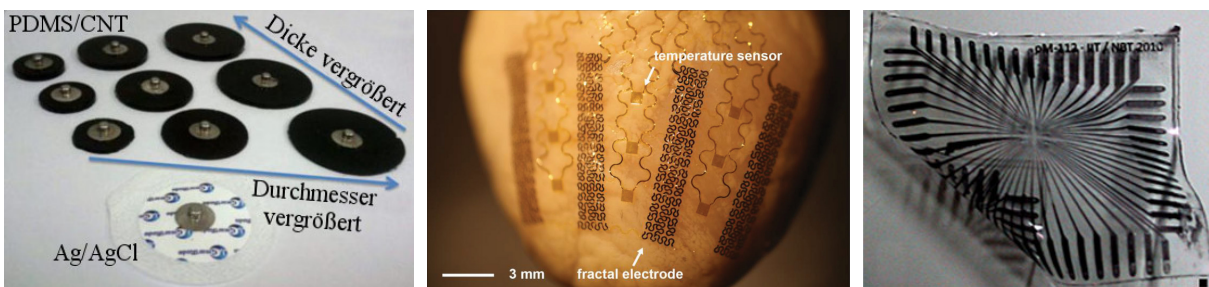


Abbildung 1.12: Elektrodenarten gemäß dem Stand der Technik: Links: CNT-PDMS-Elektroden mit Metallknopf im Vergleich zu einer herkömmlichen Ag/AgCl-Elektrode [58]; Mitte: Elektrodenstruktur mit meanderförmigen Leiterbahnen auf einem Langendorff-perfundierten Kaninchenherz (Balken: 3 mm) [143]; Rechts: Polymer-Mikroelektroden-Array mit Leiterbahnen aus Graphit (Balken: 1 mm) [14]

Als Schnittstellen zu Nervengewebe werden einerseits starre Mikroelektrodenarrays eingesetzt, die auf Metall oder Silizium basieren. Andererseits werden polymerbasierte flexible Elektroden verwendet [37][62]. Für die Entwicklung weicher implantierbarer Elektroden für Anwendungen am zentralen und peripheren Nervensystem werden

Polymere (PI, PDMS, PTFE u.a.) als Trägermaterial verwendet. Als Leiter kommen sowohl Metalle (Gold, Titan, Platin u.a.) als auch Polymere (PEDOT:PSS, PPy, PANI und PTh) zum Einsatz [72]. Es wurden unter anderem Elektrodenarrays auf Basis von PDMS für die Anwendung auf dem Kortex entwickelt. Diese verwenden Leiterstrukturen aus PEDOT:PSS [13][91] oder Platin [44].

Zur Erzielung von Dehnbarkeit können metallische Leiterbahnen in Mäanderform auf Polymere (PES, PVA, PI, PDMS) aufgebracht werden [64]. Eine Anwendungsmöglichkeit dieser dehnbaren Elektrodenarrays ist die Ableitung am Herzen [142][143] (vgl. Abbildung 1.12, mittig). Auch die Verwendung von mit Graphit gefülltem PDMS als Leitermaterial und Elektrodenkontakt wurde beschrieben [14] (vgl. Abbildung 1.12, rechts). Die Autoren erwähnen eine Dehnbarkeit von 30 % bis 50 %, eine schadlose Biegebarkeit bis 180° und eine Unempfindlichkeit gegenüber punktueller Druckbelastung. Der elektrische Widerstand des Graphit-PDMS-Komposits betrug 10 kΩ über eine Leiterbahnlänge von 10 mm. Der Leiterbahnquerschnitt wurde jedoch nicht angegeben.

1.3.2 Materialien und Grenzflächen

Tabelle 1.1 fasst die üblicherweise verwendeten Materialien für die verschiedenen Elektrodenkomponenten zusammen. Demnach weisen die verschiedenen Komponenten von Elektroden unterschiedliche mechanische Eigenschaften auf. Metallische Materialien besitzen E-Moduln im Bereich von $E = 40 \text{ GPa}$ bis 335 GPa . Die von Keramiken sind mit $E = 18 \text{ GPa}$ bis 380 GPa in der gleichen Größenordnung. Der E-Modul-Bereich von Polymeren ist um mehrere Größenordnungen kleiner und überschneidet sich mit $E = 0,0003 \text{ GPa}$ bis 12 GPa mit dem von Muskelgewebe ($E = 10^{-3} \text{ Pa}$ (inaktiv) bis 20 MPa (tetanisch)) [76, S. 47]. PDMS besitzt mit $E = 0,3 \text{ MPa}$ bis 9 MPa den niedrigsten Elastizitätsmodul der medizinisch verwendbaren Polymere (vgl. Tabelle 1.2).

Geringe Elastizitätsmoduln erlauben es den entsprechenden Komponenten Kräfte aufzunehmen und sich zu dehnen. Substanzen mit hohem Elastizitätsmodul können entstehenden Kräften nicht ausweichen und wirken ihnen daher entgegen. Zwischen Komponenten aus unterschiedlichen Materialien entstehen somit bei mechanischer Belastung Zug- und Scherkräfte.

Bei Kontakt verschiedener leitfähiger Materialien kann es durch ihre unterschiedlichen Standardpotentiale außerdem zur Ausbildung von elektrochemischen Halbzellenpotentialen kommen. Um dies zu vermeiden, sollte von der Elektrode über die Leiterbahnen bis zur Kontaktierung nur ein einziges Material verwendet werden. Das kann jedoch selten umgesetzt werden [127]. Beispielsweise werden die metallischen Leiter des Finetech-Brindley-Stimulators zur Blasenstimulation über eine Lötverbindung kontaktiert. In diesem Gerät kommen demnach mindestens drei Metalle zum Einsatz [127]. Das 2001 von Meyer et al. [84] vorgestellte MicroFlex-Bonding ist ein modifiziertes Nietverfahren

Tabelle 1.1: Zusammenstellung der möglichen Materialien für die unterschiedlichen Elektrodenkomponenten [11][14][44][62][63][86][106][137]

Komponente	Oberflächenelektroden	Implantierbare Elektroden
Elektrodenkontakt	<ul style="list-style-type: none"> • Metall/-Salze (z.B. Au, Ag/AgCl) • Polymer-Komposite (z.B. PDMS, C, Au, Ag) 	<ul style="list-style-type: none"> • Übergangs-/Metalle (z.B. IrOxid, Au) • Polymere (z.B. PEDOT)
Leiter	<ul style="list-style-type: none"> • Metalle (z.B. Edelstahl) 	<ul style="list-style-type: none"> • Metalle (z.B. Au, Pt) • Polymere (z.B. PEDOT)
Träger	<ul style="list-style-type: none"> • Polymere (z.B. PVC) 	<ul style="list-style-type: none"> • Silizium • Keramiken (z.B. AlOxid) • Polymere (z.B. PDMS, PI)

zur Verbindung der Metallisierungen auf einem Polyimid-Träger mit einem Mikrochip. Es verwendet Gold-Nieten zur Verbindung von Gold-Leitern [84] und vermeidet damit eine Grenzfläche zwischen unterschiedlichen Materialien. Am Fraunhofer-Institut für Biomedizinische Technik (IBMT) wird dieses Verfahren meist zur Verbindung von Platin mit Gold eingesetzt. Auf dem Adapter wird die Leiterbahn zudem in Kontakt mit weiterführenden Kabeln gebracht, die gewöhnlich aus einem anderen Material bestehen (z.B. Edelstahl).

Durch die Verwendung leitfähiger Polymere oder Polymerkomposite ist der Bedarf einer Verbindung zwischen diesen und weiterführenden metallischen Leitern aufkommen. Zwischen intrinsisch leitfähigen Polymeren und Metallen ist dabei eine gute Haftung für eine gute elektrische Leitfähigkeit notwendig [81]. Zur Kontaktierung von leitfähigen Polymeren wurden Klemmen für kommerzielle Multielektrodenarrays und goldbeschichtete Federn verwendet [14].

Tabelle 1.2: Elastizitätsmoduln medizinischer Materialien [nach 11]

Material	Elastizitätsmodul E/ GPa	
Metalle	40 - 365	
NiTiNol	40 - 75	[82]
Zirkonium-Niobium	50 - 105	[20]
Aluminium Legierungen	70	[132]
Pure Metalle	72 - 147	[132]
Edelstahl	190	[26]

wird fortgesetzt

Tabelle 1.2: Fortsetzung

Material	Elastizitätsmodul E / GPa	
Cobalt-Chromium	210 - 253	[26]
Wolfram Legierungen	275 - 365	[87]
Keramiken	18 - 380	
Pyrolytic carbon	18 - 28	[26]
Bioglass	22	[26]
Calcium phosphate	40 - 117	[26]
Hydroxyapatite	60 - 72	[131]
Tricalcium phosphate	120	[135]
Zirconia	205-380	[4]
Alumina	380	[26]
Polymere	0,0003 - 12	
Polydimethylsiloxane	0,0003 - 0,009	[57][99][119]
Polyurethane	0,002 - 0,003	[21]
Polytetrafluoroethylene	0,5	[26]
Polyethyleneterephthalate	2,14	[26]
Polymethylmethacrylate	2,2	[26]
Polyethylene	4 - 12	[26]

2 Problemanalyse

Die folgenden Erläuterungen umreißen die Probleme, die bei der Verwendung von Elektroden in bewegtem Gewebe entstehen. Sie ergeben sich durch die Art der Elektrode und aus den Materialien aus denen diese besteht. Zunächst bezieht sich der Abschnitt auf Elektroden im Allgemeinen. Die vorliegende Arbeit stellt allerdings die Problematik bei der Verwendung von implantierbaren Mikroelektroden in Muskelgewebe in den Vordergrund.

2.1 Elektroden in muskulärer Umgebung

Die Komponenten von Elektroden genügen jeweils einem Zweck. Durch den Elektrodenkontakt wird die Ladungsübertragung zwischen Gewebe und technischem System realisiert. Material und Oberfläche erlauben demnach im Sinne dieser Ladungsübertragung eine möglichst geringe Übergangsimpedanz zu biologischem Gewebe. Das Trägermaterial ist zur Gewährleistung mechanischer Stabilität nötig. Gleichzeitig soll es eine Isolation des Leiters zur Umgebung oder zu anderen Leitern gewährleisten. Der Leiter dient dem Zweck einer möglichst niederohmigen Verbindung von Elektrodenkontakt und Kontaktierungsstelle. Ebenso wie der Elektrodenkontakt gewährleistet die Kontaktierungsstelle einen optimalen Übergang zu angrenzenden, hier metallischen, Materialien. Die unterschiedlichen Aufgaben der Elektrodenkomponenten werden gewöhnlich dadurch realisiert, dass unterschiedliche Materialien verwendet werden. Die gewählten Stoffe weisen jeweils möglichst optimale Eigenschaften hinsichtlich des angedachten Verwendungszweckes auf. Die Kombination der Komponenten wird jedoch mitunter dadurch behindert, dass andere Materialeigenschaften (z.B. die Elastizitätsmoduln) nicht zueinander passen. Fertigungstechnologische Prozesse werden daher derart angepasst, dass die Unterschiede ausgeglichen werden und damit für die Gesamtelektrode wenig bis nicht relevant sind. Für große Oberflächen Elektroden oder starre Elektroden können mögliche Probleme damit weitgehend vermieden werden. Je kleiner die Strukturen werden, desto schwieriger wird es diesen Ausgleich zu realisieren.

Für die Ableitung oder die Stimulation durch die Haut sind Elektroden etabliert. Diese benötigen zur Herstellung eines guten elektrischen Kontakts ein Elektrolytgel. Durch die Austrocknung des Gels verändert sich das erfasste Signal mit zunehmender Anwendungsdauer. Für die Erfassung oder Stimulation im Gewebe werden unter anderem Nadelelektroden verwendet. Diese werden durch die Haut gestochen und können damit direkt im Muskelgewebe appliziert werden. Die starre Nadel kann jedoch bei Bewegung

das Gewebe schädigen. Auch als Herzschrittmacherelektroden werden starre Strukturen verwendet [107]. Flexible Elektroden hingegen können sich durch die Verwendung polymerer Trägermaterialien an das umliegende Gewebe anpassen. Die metallischen Leiter bedingen allerdings eine eingeschränkte Dehnbarkeit.

Insbesondere bei implantierbaren, flexiblen Mikroelektroden für den Einsatz in muskulärer Umgebung treten die unangepassten Eigenschaften der spezialisierten Komponenten in den Vordergrund.

Herkömmliche metallbasierte, flexible Elektrodenarrays werden beispielsweise über Klemmen kontaktiert [14]. Alternativen sind Löten [115] oder Bonden [127]. Mit der Verwendung von polymeren Leitermaterialien findet an dieser Stelle ein Übergang zwischen Materialien unterschiedlicher mechanischer Eigenschaften statt. Dies bringt mechanische Spannungen mit sich, was eine mechanisch stabile Verbindung zum Einsatz in bewegter Umgebung erschwert. Hinzu kommt, dass die elektrischen Eigenschaften gefüllter, leitfähiger Polymere druckabhängig sind und dass es zwischen intrinsisch leitfähigen Polymeren und Metallen zu störenden Wechselwirkungen [81] kommen kann.

Eine Anpassung der Elektroden an die mechanischen Belastungen bei ihrer Anwendung in oder an Muskelgewebe ist bisher nicht realisiert. Verschiedene Muskeln im Bein unterliegen in ihrer Funktion Dehnungen bis 130 % und Kontraktionen von bis zu 45 % [3]. Der *musculus biceps brachii* im Arm kontrahiert und dehnt sich um 11 % wenn der Arm von seiner Ruhelage bei 55° auf 25° gebeugt bzw. auf 80° gestreckt wird [94]. Studien an Herzmuskelzellen von Ratten [102][130] und Mäusen [65] haben gezeigt, dass deren Sarkomere sich zwischen angespanntem und relaxiertem Zustand um 8 % bis 12 % dehnen.

Durch die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften zwischen den einzelnen Komponenten moderner flexibler Mikroelektroden kommt es an ihren Grenzflächen zu mechanischen Scherkräften. Daraus können Elektrodenschäden resultieren. Die Unterschiede der mechanischen Eigenschaften der Elektroden und des umliegenden Gewebes können außerdem zu Irritationen oder Schädigungen des Gewebes führen. Durch die derzeit verwendeten Materialien existieren keine Elektroden, die sich vollständig dem sie umgebenden biologischen Gewebe anpassen und sich mit diesem mitbewegen. Standardisierte fotolithographische Verfahren sind zudem hinsichtlich der Verwendung dieser Materialien optimiert. Damit eignen sie sich nur eingeschränkt für die Herstellung derartiger strukturkompatibler Elektroden.

2.2 Elektrodenschäden

Implantierte Mikroelektroden können sehr selektiv Potentiale nah am Entstehungsort erfassen oder das Zielgewebe direkt stimulieren [93]. Für diese hohe Selektivität bedarf es kleiner und dünner Strukturen. Um Gewebeschäden zu vermeiden werden flexible

Elektroden verwendet. Insbesondere diese sind mechanischen Belastungen gegenüber sehr anfällig. Um ihre Position im bewegten Gewebe zu halten, werden die Elektroden mit chirurgischen Klebstoffen [12][53] oder über Festnähen [1][139] fixiert. Durch zu hohe E-Moduln von Träger und Leiter kann es hierdurch bei Zug- oder Biegebelastung zu Rissen und Funktionsverlust kommen (vgl. Abbildung 2.1).

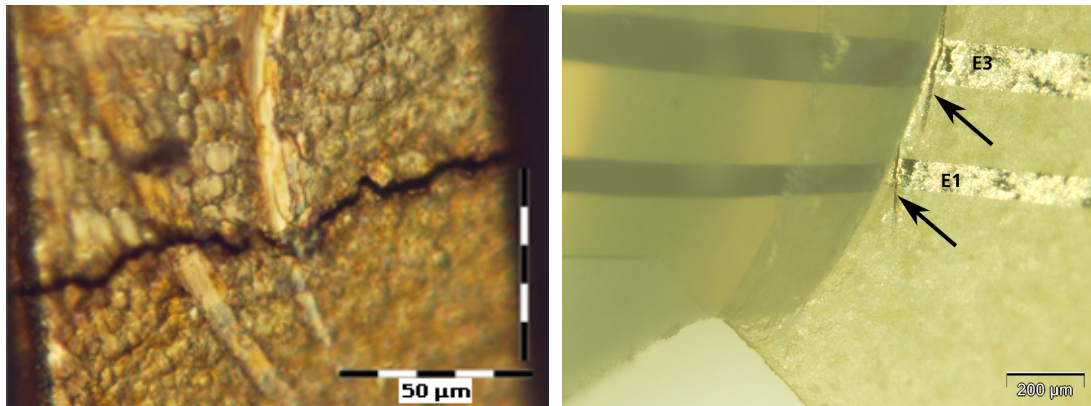


Abbildung 2.1: Links: Riss der Leiterbahn einer Elektrodenstruktur nach Einsatz in Muskelgewebe; Rechts: Risse (Pfeile) im PI-Trägermaterial und der Metallisierung an einer durch Biegung belasteten Elektrodenstruktur, Leiter beschriftet mit E1 und E3

Zudem können die Elektroden durch plastische Verformungen beschädigt werden (vgl. Abbildung 2.2). Es wurden weiterhin Verformungen durch Stimulation beschrieben [97]. Der Elektrodenkontakt steht in direktem Kontakt mit dem biologischen Gewebe. Hier kann es durch die biochemische Umgebung zu Korrosion der Elektroden kommen (vgl. Abbildung 2.2, rechts).

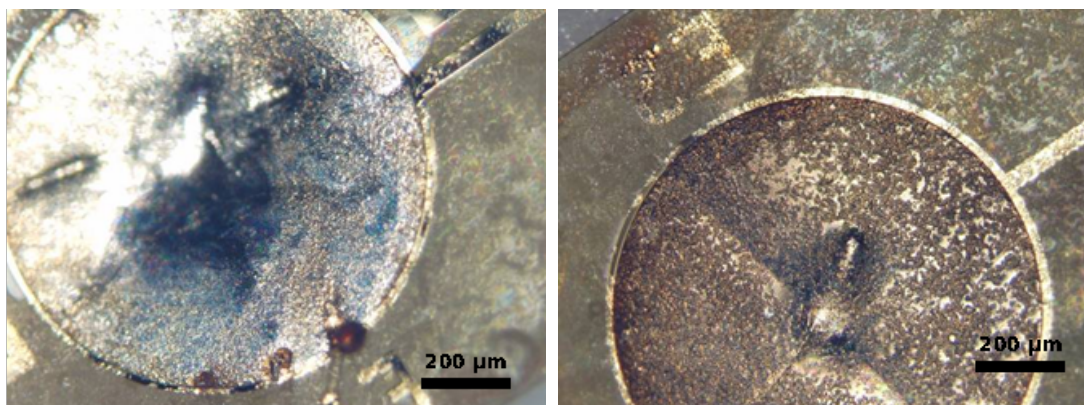


Abbildung 2.2: Deformation von Elektrodenkontakten durch Einsatz in muskulärem Gewebe [116]; rechts zusätzlich Korrosion der Elektrodenoberfläche

Der fotolithografische Herstellungsprozess flexibler Elektroden bedingt, dass die verwendeten Polymerträger in Schichten aufgebaut sind. Durch die Diffusibilität einiger

Polymere (z.B. PDMS) für Wasserdampf kommt es zu Ansammlungen von Kondenswasser an den Grenzen der metallischen Strukturen. Dies kann eine Delamination der Schichten hervorrufen. Es können zudem leitfähige Pfade zwischen den Leitern entstehen in welchen es durch die anliegenden elektrischen Felder zu Partikelmigration kommen kann (vgl. Abbildung 2.3).

Derzeitige flexible Mikroelektroden sind durch die Unverträglichkeit gegenüber mechanischer Belastung nicht für den Einsatz in bewegter, muskulärer Umgebung geeignet.

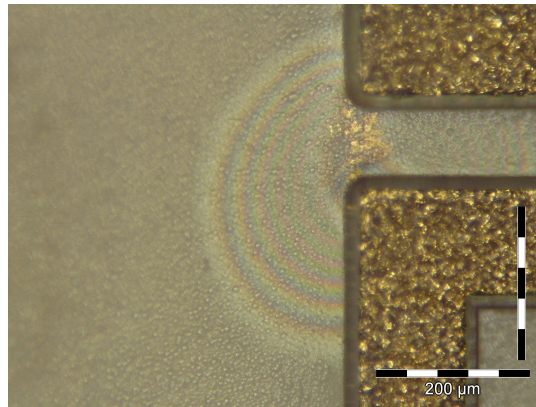


Abbildung 2.3: Ablösungen zweier Polyimid-Schichten einer Teststruktur mit Partikelmigration im Rahmen einer Leckstrom-Untersuchung, Ablösungen erkennbar durch konzentrisches Interferenzmuster

2.3 Polymer-Partikel-Komposite

Die Anwendung von Polymer-Partikel-Kompositen ist in der Elektrodentechnik bisher sehr beschränkt. Gefülltes PDMS kann als Dehnungsmessstreifen in verschiedenen Bereichen, u. A. der personalisierten Gesundheitsüberwachung, eingesetzt werden [2]. Auch wurde leitfähiges PDMS als Dehnungssensor für ein flexibles und dehnbares elektronisches Pflaster eingesetzt. Für die Herstellung von Dehnungsmessstreifen wurde Silikon mit einem Hochleitfähigkeitsruß (Carbon-Black, CB) gefüllt [64]. CNT-PDMS wurde mehrfach zur Herstellung von Oberflächen Elektroden verwendet [50][58][73][92][144]. Implantierbare Strukturen zeigten jedoch eine relativ schlechte Übergangsimpedanz [14]. Dem kann mit der Mikrostrukturierung der Elektrodenoberfläche begegnet werden. Demonstriert wurde dies jedoch bislang nur an Oberflächen Elektroden [101].

Bisher sind keine Elektroden verfügbar, die insbesondere durch die Kombination dehnbarer, leitfähiger und nicht leitfähiger Komposite die Anwendung am Muskel adressieren.

3 Aufgabenstellung

Auf Basis der beschriebenen Probleme bei der Verwendung von Mikroelektroden aus unterschiedlichen Materialien in bewegtem Gewebe ist das Ziel dieser Dissertation, die Grundlagen zur Entwicklung von Elektroden auf Basis eines einzigen Materials zu schaffen. Die Elektroden sollen zur Verwendung in Muskelgewebe flexibel, dehnbar und struktur- sowie oberflächenkompatibel sein. Alle ihre Komponenten sollen auf dem Basismaterial PDMS beruhen, da dieses über den niedrigsten Elastizitätsmodul möglicher Polymere (vgl. Abschnitt 1.3) verfügt. Über die Verwendung unterschiedlicher Füllstoffe soll das Material an die jeweilige Funktion innerhalb der Elektrodenstruktur (Elektrodenkontakt, Leiter, Träger) und an die damit einhergehenden Anforderungen angepasst werden. Die Untersuchungen zielen darauf ab, den Einfluss der Art und Konzentration der zuzugebenden Stoffe auf die Eigenschaften der resultierenden Komposite zu evaluieren. Diese Komposite müssen im Anschluss zu Elektrodenstrukturen verarbeitet werden können. Dafür sollen die benötigten fertigungstechnologischen Prozesse etabliert werden. Anhand von Teststrukturen und Demonstratoren sollen sowohl die Einzelkomponenten als auch das Gesamtsystem charakterisiert werden. Hierfür benötigte Messmethoden sind zu identifizieren, anzupassen oder gegebenenfalls zu entwickeln. Im Rahmen der Charakterisierung sollen außerdem Modelle zur Beschreibung der Ladungsübertragung an der Grenzfläche zum Gewebe diskutiert und angepasst werden.

Im Speziellen ergeben sich daraus folgende materialwissenschaftliche, fertigungstechnologische, applikative und messtechnische Aufgaben:

Materialien

Zur Modifikation des Basismaterials sind geeignete Füllstoffe zu ermitteln. Für die Anpassung der mechanischen Eigenschaften der Materialien an die des geplanten Zielgewebes sollen Untersuchungen zur Reduzierung der Viskosität und des Elastizitätsmoduls durchgeführt werden. Es wird für alle Elektrodenkomponenten ein möglichst geringer E-Modul im Bereich des Werts von Muskelgewebe angestrebt (zwischen 10^{-3} Pa und 20 MPa [76, S. 47]). Aufgrund ihrer nachgewiesenen Biokompatibilität [22][39][105][120] (zusammengetragen in [121]) sollen im Rahmen dieser Untersuchungen kohlenstoffbasierte Partikel zur Herstellung eines dehnungsunabhängig leitfähigen Silikons verwendet werden. Ihre Konzentration in der Polymermatrix muss unter Berücksichtigung der Verarbeitbarkeit optimiert werden. Zudem sind Untersuchungen zur Vernetzung des modifizierten Silikons durchzuführen. Das resultierende Kompositmaterial ist für die Verwendung als Elektrodenkontakt mit einem auf leitfähigen Glimmerpartikeln beruhenden Komposit [50] zu vergleichen.

Fertigung

Die fertigungstechnologischen Parameter zur Dispersion der Partikel im Basismaterial sind zu untersuchen. Für jede benötigte Variante der Silikonmodifikation sollen die Prozessparameter individuell optimiert werden. Zur Verbindung der entwickelten Materialien müssen geeignete Prozesse identifiziert werden. Die Einbeziehung von Rapid-Prototyping-Methoden dient der Gewährleistung einer hohen prozesstechnischen Flexibilität. Zudem sollen die Methoden für die Herstellung sowohl makroskopischer als auch miniaturisierter Elektrodenstrukturen vorgesehen werden. Es sind Methoden zu identifizieren und zu untersuchen, mit denen das Glimmerpartikel-basierte leitfähige Silikon mit dem polymeren Leiter verbunden werden kann. Außerdem müssen die leitfähigen Polymere niederohmig und mechanisch stabil mit metallbasierter Technologie kontaktiert werden. Auch hierfür sollen verschiedene Methoden untersucht und miteinander verglichen werden.

Design

Für die Charakterisierung materialwissenschaftlicher Parameter sind mittels computergestütztem Design (CAD) und Rapid-Prototyping Formen zur Fertigung geeigneter Teststrukturen herzustellen. Zur Untersuchung der fertigungstechnologischen Prozesse und applikativen Fragestellungen sollen Elektrodenstrukturen aufgebaut werden. Diese sollen sowohl für eine monopolare als auch eine bipolare Anwendung ausgelegt sein. Für die erleichterte messtechnische Zugänglichkeit der Grenzflächen wird zunächst im makroskopischen Regime - an Oberflächenelektroden - gearbeitet. Das Design ist entsprechend dem Bedarf für miniaturisierte Elektroden zu gestalten. Entsprechend sollen Leiterbahnen verschiedener Formen und Längen umgesetzt werden. Es sind Untersuchungen zur Angleichung des Leiterbahnwiderstandes unterschiedlich langer und verschieden geformter Strukturen durchzuführen. Schließlich sollen miniaturisierte, implantierbare Elektrodenstrukturen aufgebaut und untersucht werden. Die umzusetzende Größe der Elektrodenkontakte richtet sich nach der adressierten Anwendung im Muskelgewebe und soll im Millimeterbereich liegen.

Charakterisierung

Für die Bewertung der Verarbeitbarkeit der Materialien ist eine geeignete Methode zu entwerfen und für die verschiedenen Verarbeitungsverfahren anzuwenden. Die durch den Mischprozess von PDMS und Füllstoffen erreichte Dispersion der leitfähigen Partikel in der isolierenden Matrix ist hinsichtlich ihrer Homogenität zu untersuchen. Hierfür sollen verschiedene Methoden verwendet und miteinander verglichen werden. Die elektrischen Eigenschaften sollen anhand von elektrochemischen Impedanzspektren, spezifischen Materialwiderständen und Oberflächenwiderständen untersucht werden. Zur Ableitung von Biopotentialen soll die Übergangsimpedanz der makroskopischen Oberflächenelektroden $|Z| < 5 \times 10^3 \Omega$ für Frequenzen $f > 10 \text{ Hz}$ nicht überschritten

werden. Die miniaturisierten Elektroden können im gleichen Frequenzbereich eine Impedanz von $|Z| < 1 \times 10^4 \Omega$ aufweisen. Mittels zyklischer Voltammetrie und Pulstests werden die reversiblen Spannungsgrenzen und die maximal reversibel übertragbare Ladungsmenge bestimmt. Zudem soll die Abhängigkeit des Materialwiderstands von der Dehnung mittels Teststrukturen untersucht werden. Ziel ist eine möglichst geringe Dehnungsabhängigkeit. Es sollen im Weiteren verschiedene Herstellungsverfahren des Glimmerpartikel-basierten Elektrodenmaterials dahingehend verglichen werden, wie sich die elektrischen Eigenschaften des resultierenden Komposits durch mechanische Belastung verändern. Im Rahmen der elektrischen Charakterisierung sollen die Leitungsmechanismen und die Prozesse bei Ladungsübertragung in der Elektrodenstruktur und am Übergang zu biologischem Gewebe beschrieben werden. Hierfür sind Standard-Modelle zu diskutieren. Zur phänomenologischen Untersuchung des Übertragungsverhaltens wird auf Impedanzspektren zurückgegriffen. Bei Bedarf soll ein erweitertes Modell entwickelt werden. Auf Plausibilitätsbasis werden zugehörige Modellparameter an die gemessenen Spektren angepasst. Zur Erreichung der Strukturkompatibilität zu Muskelgewebe sollen die Elastizitätsmoduln gemessen und aneinander angeglichen werden. Aufgrund der Notwendigkeit einer hohen Haftung zwischen den Komponenten sind Untersuchungen zu adhäsionsverbessernden Oberflächenmodifikationen durchzuführen. Die Methoden zur leitfähigen Verbindung von Leitermaterial und Elektrodenkontakt einerseits sowie Metallen andererseits sind hinsichtlich ihrer fertigungstechnischen Umsetzbarkeit sowie der resultierenden elektrischen und mechanischen Stabilität der Verbindung miteinander zu vergleichen. Die aufgebauten Demonstratoren werden zum Nachweis der Langzeitstabilität ihrer elektrischen und mechanischen Eigenschaften natürlich und beschleunigt gealtert sowie chemisch und zyklisch mechanisch belastet. Zur reproduzierbaren Herstellung sollen Fertigungsanweisungen aufgestellt werden. Die Bioverträglichkeit der Materialien und Elektroden ist anhand von Zytotoxizitätstests nachzuweisen. Zudem soll die Funktionalität der Elektrodenstrukturen *in-vitro* über die Besiedlung mit Kardiomyozyten sowie *in-vivo* über die Ableitung von EMG und EKG gezeigt werden.

Außerdem soll ein Messplatz zur simultanen Messung des elektrischen Widerstands und der Dehnung von Teststrukturen aufgebaut werden, um diese charakteristischen Parameter wiederholbar und definiert messen zu können.

4 Materialien und Methoden

Im folgenden Kapitel werden die verwendeten Materialien sowie Technologien vorgestellt, die als Grundlage für die Entwicklungen im Rahmen dieser Arbeit dienen. Im Anschluss werden die für die Charakterisierung verwendeten Messverfahren beschrieben. Es werden die grundsätzlichen Methoden erläutert und die verwendeten Geräte genannt. Letztere sowie die verwendete Software sind in den Tabellen 4.1 und 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Verwendete Geräte

Bezeichnung	Hersteller
3D-Drucker (Dimension Elite)	Alphacam GmbH, Schorndorf, Deutschland
3D-Drucker (Objet Connex500)	Stratasys Inc., Eden Prairie, USA
Akkuschrauber (6221 AA)	Skil Europe B.V., Breda, Niederlande
Allesschneider (Master M9, Vollmetall)	Graef, Arnsberg, Deutschland
Analysenwaage (MS200DU)	Mettler-Toledo AG, Greifensee, Schweiz
Anregungslichtquelle (X-Cite 120Q)	Excelitas Inc., Waltham, USA
Belackungsschleuder	Ramgraber GmbH, Brunnthal-Hofolding, Deutschland
Elektrochemische Schnittstelle (SI 1287)	Solartron analytical, Farnborough, UK
Exsikkator (Nalgene)	Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA
Feinwaage (JL-200)	Chyo Balance Corp., Japan
Frequenzgang-Analysator (1255 HF)	Solartron analytical, Farnborough, UK
Heizplatte (VHP-C10-2)	VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland
Hydraulikpresse (P-39)	Enerpac GmbH, Düsseldorf, Deutschland
wird fortgesetzt	

Tabelle 4.1: Fortsetzung

Bezeichnung	Hersteller
Infrarot-Thermometer (TFI 650)	ebro Electronic GmbH & Co. KG, Ingolstadt, Deutschland
Inversdurchlichtmikroskop (IX70)	Olympus Europa SE + Co. KG, Hamburg, Deutschland
Konfokales Mikroskop (Nikon Eclipse LV100)	Nikon Instruments Europe BV, Amsterdam, Niederlande
LASER (Compass 315M)	Coherent Inc., Santa Clara, USA
Mikrofräse (AL640 expert)	CNC Technik Haase GmbH, Neuss, Deutschland
Mikroskop (Nikon TS100)	Nikon Instruments Europe BV, Amsterdam, Niederlande
Modellbau Schneideprofi	RM GbR, Leutenbach, Deutschland
Multifunktionssteuerkarte (USB 6009)	National Instruments Germany GmbH, München, Deutschland
Niederdruckplasmaanlage (Nano-RF-PC)	Diener electronic GmbH + Co. KG, Nagold, Deutschland
Oszilloskop (THS730A)	Tektronix, Beaverton, USA
PowerLab	ADInstruments, Dunedin, Neuseeland
Präzisionswaage (Pioneer PA4102C)	OHAUS Corp., Parsippany, USA
Rheometer (MCR 102)	Anton Paar GmbH, Ostfildern, Deutschland
Shore-A-Härteprüfgerät	Messwelk GmbH, Kleinostheim, Deutschland
Spektrometer (Shamrock 303)	Andor Technology Ltd., Belfast, UK
SpeedMixer (DAC 150 SP)	Hauschild Engineering, Hamm, Deutschland
Sputteranlage (UNIVEX 450 B)	Leybold Vacuum GmbH, Köln, Deutschland
Sputteranlage (L 400 SP)	Leybold Vacuum GmbH, Köln, Deutschland
Stabrührwerk (EURO-ST P DV)	IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland
Stimulator (EasyStim)	Fraunhofer IBMT, St. Ingbert, Deutschland

wird fortgesetzt

Tabelle 4.1: Fortsetzung

Bezeichnung	Hersteller
Stimulator (OSIRIS)	inomed Medizintechnik GmbH, Emmendingen, Deutschland
Ultraschallbad (Powersonic P1500D)	VWR, Leuven, Belgien
Ultraschallbad (RK 31)	Bandelin electronic, Berlin, Deutschland
Umluftofen (FD 115)	Binder, Tuttlingen, Deutschland
Umluftofen (VL 53)	VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland
Universal Source (HP 3245A)	Hewlett Packard, Palo Alto, USA
Vakuumkammer (ULC 5/01)	SLM Solutions GmbH, Lübeck, Deutschland

Tabelle 4.2: Verwendete Programme

Bezeichnung	Hersteller
CatalystEx (V4.2)	Stratasys Inc., Eden Prairie, USA
LabChart (V7.0)	ADInstruments, Dunedin, New Zealand
NIS-Elements AR 3.2	Nikon Instruments Europe BV, Amsterdam, Niederlande
Objet Studio (V9.0.10.19)	Stratasys Inc., Eden Prairie, USA
SolidWorks (V13 - V15)	Dassault Systems, Waltham, USA
Z-Plot	Scribner Associates, Southern Pines, USA
Z-View	Scribner Associates, Southern Pines, USA

4.1 Materialien

Als Basis für das Trägermaterial diente Polydimethylsiloxan (PDMS, MED-6015) der Firma Nusil. Hierbei handelte es sich um ein optisch transparentes Silikon-Elastomer, das für die Implantation im Menschen für einen Zeitraum von weniger als 29 Tagen zugelassen ist [96]. Die zwei Komponenten wurden im Verhältnis 10:1 (Komponente A : Komponente B) gemischt. Das Vernetzungsprinzip basierte auf deren additiver Verbindung. Sie wurde über einen Platin-Katalysator und Hitze realisiert.

Die Elastizitätsmoduln der Materialien wurden über die Verdünnung der unvernetzten Polymer-Komposite reduziert. Sowohl n-Hexan (bezogen von VWR International GmbH) als auch ein Silikonverdünner der Firma Schmooth-On wurden dazu an einem leitfähigen Silikon (R-2631) der Firma Nusil Technology untersucht.

Für das Leitermaterial wurden Hochleitfähigkeitsruß (Carbon-Black) und Graphit der Firma Georg H. Luh sowie Kohlenstoff-Nanoröhrchen der Firmen Bayer MaterialScience und Sigma-Aldrich Chemie in das verdünnte PDMS eingebracht. Das Elektrodenmaterial wurde über die Zugabe halbleitend beschichteter Glimmerpartikel (MINATEC 40 CM) der Firma Merck sowie eines Elektrolytgels (Spectra 360) der Firma Parker Laboratories in die Polymermatrix hergestellt.

4.2 Basistechnologien zur Fertigung

Die nun beschriebenen Technologien werden für die Fertigung von PDMS-Elektroden benötigt. Sie sind entsprechend in der Reihenfolge sortiert, in der sie während der Fertigung Verwendung finden.

4.2.1 Rapid-Prototyping

Zum Entwurf von Teststrukturen und Demonstratoren diente die Software SolidWorks der Firma Dassault Systems. Mit ihr wurden die zur Fertigung benötigten Teile, wie Formen und Schablonen, designet und zum Rapid-Prototyping exportiert.

Die über CAD entworfenen Teile konnten mittels eines 3D-Druckers (Dimension Elite) der Firma Alphacam ausgedruckt werden. Zur Druckvorbereitung diente die Software CatalystEx der Firma Stratasys. Das thermoplastische ABS-Material wurde hierbei erwärmt und aus dem Druckkopf extrudiert. Das Bauteil wurde dadurch schichtweise von unten nach oben aufgebaut (FDM-Prinzip). Ein wasserlösliches Stützmaterial diente zur Stabilisierung der Struktur und konnte nach Beendigung des Drucks in einer 70 °C warmen 0,23 %igen Natriumhydroxid-Lösung wieder entfernt werden. Durch den FDM-Aufbau hatten die mit diesem Drucker gefertigten Teile eine raue Oberflächenstruktur. Im Falle der Notwendigkeit einer glatten Oberfläche wurde alternativ ein 3D-Drucker (Objet Connex500 mit zugehöriger Software Objet Studio) der Firma Stratasys verwendet. Dieser baute die Teile in einem PolyJet-Verfahren auf. Das flüssige Polymer (VeroWhite) wurde bei diesem Prozess über mehrere Düsen aufgetragen und mit UV-Licht vernetzt [128]. Das hier verwendete Stützmaterial konnte mechanisch über einen Hochdruckreiniger grob entfernt werden. Eine feinere Reinigung wurde über ein Bad in 30 °C warmer 0,23 %iger Natriumhydroxid-Lösung realisiert.

Weiterhin konnten die entworfenen Strukturen mit einer Mikrofräse der Firma CNC Technik Haase aus FR4-Platten der Firma Bungard gefräst werden.

4.2.2 Kompositherstellung

Dispersion von Füllstoffen

Zur Modifikation des Basismaterials wurden diesem verschiedene Füllstoffe beigemischt. Die benötigten Materialmengen konnten über mehrere Waagen eingewogen werden. Für die alveolengängigen Füllstoffe wurde hierfür eine Analysenwaage der Firma Mettler Toledo und ersatzweise eine Feinwaage der Firma Chyo Balance, für die anderen Komponenten eine Präzisionswaage der Firma OHAUS eingesetzt. Die relative Gewichtsangabe m ergab sich dabei als Verhältnis zwischen der Masse der Partikel m_{part} und der Gesamtmasse m_{ges} zu

$$m = \frac{m_{part}}{m_{ges}} \cdot 100 \%. \quad (4.1)$$

Die Dispersion der Füllstoffe im Basismaterial wurde mit einem SpeedMixer der Firma Hauschild, einer dualen asymmetrischen Zentrifuge durchgeführt. Die Wirkung der Zentrifugalkräfte konnte bei hochviskosen Kompositen durch die Zugabe von bis zu drei Rührkugeln (Durchmesser 5 mm oder 7,25 mm) verstärkt werden. Komposite hoher Viskosität erwärmten sich beim Mischprozess, so dass dieser in Etappen von 120 s mit eingeschobenen Kühlphasen im Wasserbad oder Kühlschranks durchgeführt wurde. Im Fall, dass die Konsistenz des Materials für das Mischen mit diesem Prozess zu fest war, kam ein Stabrührwerk der Firma IKA zum Einsatz. Niederviskose, fluide Komposite wurden anschließend in einem Exsikkator der Firma Thermo Fischer Scientific oder alternativ in einer Vakuumkammer der Firma SLM Solutions entgast.

Für die verschiedenen Kompositmaterialien wurden empirisch unterschiedliche Mischparameter evaluiert. Die Umdrehungsgeschwindigkeit wurde derart gewählt, dass in der Masse keine Partikelagglomerate mehr zu erkennen waren. Auf mikroskopischer Ebene konnte eine leicht inhomogene Verteilung toleriert werden [52]. Dementsprechend sowie zur Vermeidung der Längenreduktion der CNT [75] wurde eine möglichst geringe Umdrehungszahl beim Mischprozess angestrebt. Um den Vernetzungsprozess nicht zu beschleunigen, war es nötig, dass die Temperatur während des Mischens kleiner 40 °C blieb [19] oder diese Temperatur nur kurzzeitig überschritten wurde.

Die Mischparameter für das Rohmaterial der Elektrodenkontakte waren Bestandteil einer internen Fertigungsanweisung für Elektrodenscheiben nach [50]. Für das CNT-PDMS-Komposit wurde der Einfluss verschiedener Mischparameter auf die Erwärmung und die Verarbeitbarkeit des Komposits empirisch untersucht. Zur Beurteilung der Verarbeitbarkeit wurde eine subjektive Skala definiert: – – (zu klebrig oder hochviskos) bis ++ (weich und leicht streichbar). Für die Beschreibung der Erwärmung diente die Unterteilung in: gering ($\Delta T < 0,1 \text{ °C/s}$), mäßig (ΔT von $0,1 \text{ °C/s}$ bis $0,2 \text{ °C/s}$), stark ($\Delta T > 0,2 \text{ °C/s}$). Gemessen wurde dies mit einem Infrarot-Thermometer der Firma ebro.

Vernetzung von Silikon

Silikon durchläuft beim Vernetzen einen Phasenübergang. Bei einem Polymerisationsgrad von 67 % bildet sich dabei aus vereinzelt Polymerketten ein Makromolekül. Dieser Übergang von der flüssigen Phase zu einem elastischen Festkörper wird Gelierung genannt und findet am sogenannten „Gelpunkt“ statt [141, S. 27]. Die Abhängigkeit der Zeit zum Erreichen des Gelpunktes (ausgehend von einem Vernetzungsgrad von 0,02 %) von der verwendeten Vernetzungstemperatur ist in Abbildung 4.1 anhand von Literaturdaten [141, S. 97] dargestellt.

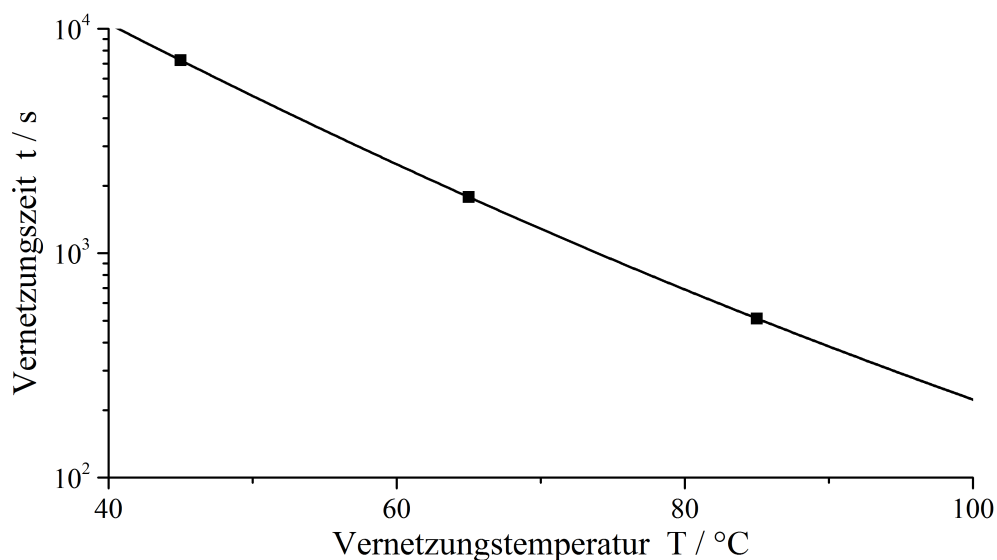


Abbildung 4.1: Zeit zur Polymerisation von PDMS von initialem Vernetzungsgrad 0,02 % bis zum Erreichen des Gelpunktes bei einem Vernetzungsgrad von 67 % [19][141, S. 97]

Bei niedriger Temperatur vernetzen Polymere unvollständig ([118] bezogen auf Epoxid-Klebstoffe). Durch die verminderte Beweglichkeit der ungebundenen Oligomere können diese ohne eine Erhöhung der Temperatur nachträglich nur schwer in die Matrix eingebunden werden. Eine Vernetzung bei hoher Temperatur bewirkt die Gelierung in einem thermisch expandierten Zustand [141]. Dies verursacht innere Spannungen bei Schrumpfung durch die Rückkehr auf Raumtemperatur. Zur Vermeidung dieser inneren Spannungen kann der Übergang über den Gelpunkt bei geringer Temperatur umgesetzt werden. Aufgrund der Reduzierung reaktiver Stellen vermindert sich die Reaktivität des Materials mit zunehmendem Vernetzungsgrad. Zur Verkürzung der Vernetzungszeit bei gleichzeitiger Minimierung der Eigenspannung kann die Vernetzungstemperatur vor und nach dem Gelieren hoch sein [141]. Eine Nachbehandlung über zeitlich ausgedehntes Tempern bei hohen Temperaturen ermöglicht zudem eine zusätzliche Nachvernetzung [71]. Dieser Temperprozess bringt die unvollständig vernetzten Oligomere in die Polymermatrix ein. Wird flüssiges Polymerrohmaterial auf einer unvollständig vernetzten Polymerschicht ebenfalls nicht vollständig vernetzt, kann

über eine derartige Nachvernetzung eine grenzübergreifende Polymerisation erreicht werden.

4.2.3 Fertigungsverfahren

Dispensen

Dispensen ist eine Methode zur feinen Dosierung von Flüssigkeitsmengen oder niederviskosen Materialien. Über Luftdruck wurde das benötigte leitfähige Silikon dabei in kleinen Mengen aus einer Spritze gepresst. Die Methode wurde zur Befüllung von Schablonen und Negativstrukturen vor dem Rakelprozess verwendet.

Rakeln

Für die Fertigung sowohl von Teststrukturen als auch der Demonstratoren war das Strukturieren des leitfähigen PDMS notwendig. Hierfür wurde das Material entweder in Negativstrukturen im Träger oder in eine auf diesem liegende Schablone gerakelt. Es wurden größenabhängig verschiedene Werkzeuge, wie Spatel oder Spachtel verwendet. Diese waren abhängig vom zu verstreichenden Material erhitzt oder auf Raumtemperatur ($(22 \pm 1)^\circ\text{C}$). Gemein hatten die Verarbeitungsvarianten einen möglichst flachen Winkel des Rakels zur Oberfläche beim Verstreichen [19].

Einzelne Elektrodenscheiben wurden gemäß einer internen Fertigungsanweisung mit einem Rakelverfahren hergestellt. Dabei wurde das Komposit in Metallformen gerakelt. Um ein Anhaften am Spatel zu vermeiden, wurde dieser zuvor auf 100°C erhitzt. Der Aufbau der Formen ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Um ein Anhaften des Materials am Metall zu verhindern, wurde die Form mit Plastikfolie ausgelegt und das Material vor dem Verschrauben von Deckel und Bodenplatte mit einem Stück Folie bedeckt. Durch die Folien wurde beim Verschrauben außerdem eine Kompression der Masse erreicht. Zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit diente zum Festziehen der Schrauben ein Akkuschrauber der Firma Skil, dessen Drehmomentsicherung auf 17 gestellt war. Die Vernetzung wurde über 24-stündiges Backen bei 80°C in einem Umluftofen erreicht.

En-Block-Verfahren

Beim En-Block-Verfahren werden die Elektrodenscheiben mit einer Schneidemaschine aus Blöcken geschnitten [95, S. 32 ff.]. Der Aufbau der Form für die Herstellung dieser Blöcke ist in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt. In dieser wurde das Material mittels einer Hydraulikpresse der Firma Enerpac einem Druck von 110 kg/cm^2 (entspricht einer Last von 2 t) ausgesetzt, verschraubt und bei 80°C im Umluftofen für 24 h gebacken.

Sieb- und Schablonendruck

Siebdruck und Schablonendruck sind softlithographische Drucktechniken. Eine zu druckende Substanz wird durch ein feinmaschiges Sieb auf das Substrat gerakelt. Über die

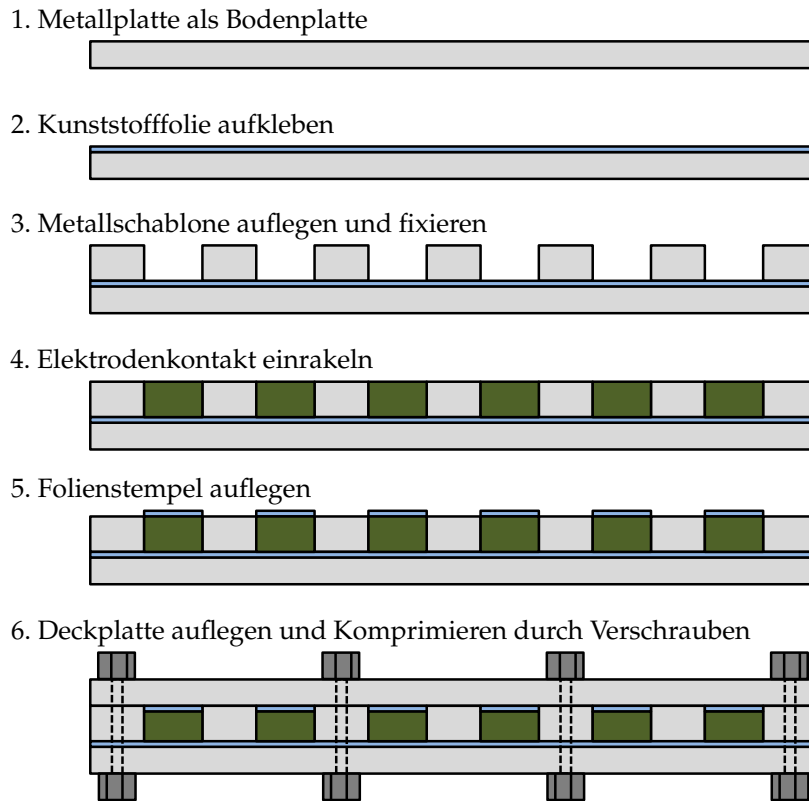


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau der Formen zu Herstellung einzelner Kompositscheiben im Rahmen der Untersuchung der Abhängigkeit der mechanischen und elektrischen Eigenschaften des Glimmer-Materials von der Partikelkonzentration

strukturierte Undurchlässigkeit des Siebes wird hierbei die gewünschte Form umgesetzt. Das Sieb wird für den Druck mit einem geringen Abstand über dem Substrat platziert. Der Druck des Rakels beim Verstreichen des Materials senkt das Sieb lokal auf das Substrat. Das gedruckte Material haftet auf dem Substrat während das Sieb sich wieder hebt. Beim Schablonendruck wird die gleiche Technik wie beim Siebdruck verwendet, nur dass anstatt durch ein Sieb durch eine Schablone gerakelt wird. Die Schablone ist an den Stellen geöffnet, an denen das Substrat bedruckt werden soll. Aufgrund der durchgehenden Öffnung von Schablonen können diese auch direkt auf das Substrat gelegt und nach dem Rakelprozess abgezogen werden. Beide Verfahren wurden im Rahmen dieser Arbeit verwendet, um leitfähige Strukturen auf einer Trägerfolie zu erzeugen. Nach dem Druck wurde das gedruckte Material mit einer Schicht Trägermaterial verkapselt. Ein Umluftofen der Firma Binder (oder alternativ VWR) oder eine Heizplatte der Firma VWR International dienten zur Vernetzung.

Replica-Molding-Verfahren

Das Replica-Molding-Verfahren ermöglicht die Herstellung von PDMS-basierten Mikroelektrodenarrays zur Erfassung bioelektrischer Signale. Zur Herstellung der Arrays

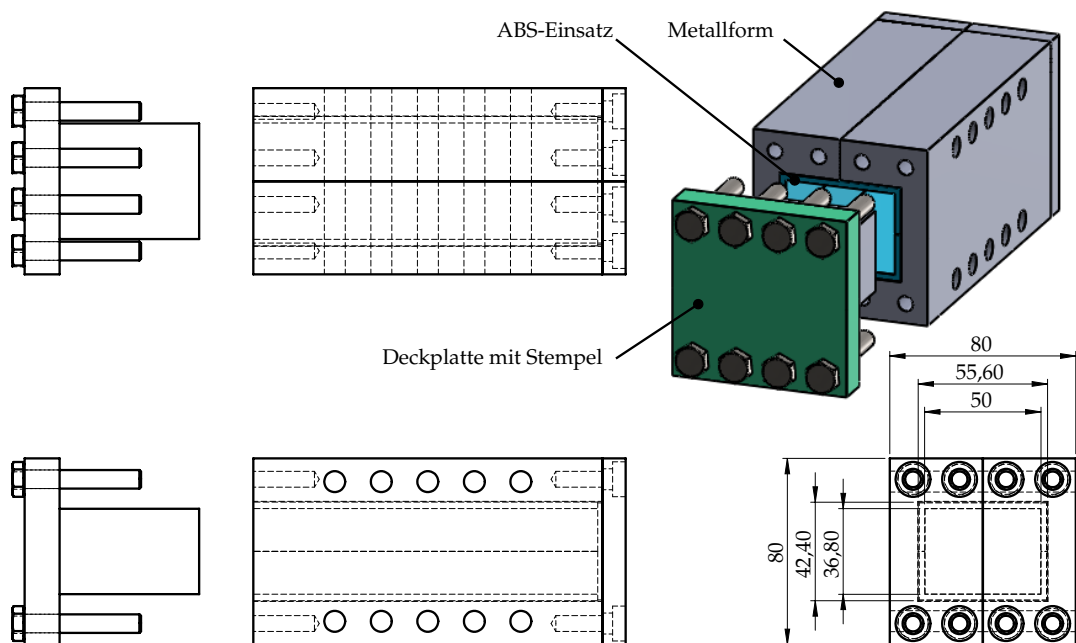


Abbildung 4.3: Form zur Herstellung der Elektrodenkontakte in Kleinserie [nach 95, S. 31]

werden die Leiterstrukturen aus Fotolack auf einem Si-Wafer aufgebracht. Anschließend wird dieser mit PDMS beschichtet, in das sich die gewünschte Struktur einprägt. Das Leitermaterial kann nach Abziehen und Umdrehen der Folie in diese Negativstruktur eingebracht werden. Zum Schluss wird die Rückseite der Folie mit den gefüllten Leiterbahnen verkapselt (z.B. mit PDMS). Zum Schutz der Fotolack-Struktur kann ein Epoxy-Master von einer der PDMS-Folien abgeformt werden, der den ursprünglichen Master ersetzt [13][14][91]. Das Verfahren wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit adaptiert. Zur Beschichtung kam eine Belackungsschleuder der Firma Ramgraber zum Einsatz.

4.2.4 Oberflächenbehandlung

Im Folgenden werden verschiedene Methoden zur Oberflächenbehandlung beschrieben. Es wurden sowohl Teststrukturen als auch Elektrodendemonstratoren mit diesen Verfahren behandelt oder beschichtet.

Plasmaaktivierung

Zur Hydrophilisierung von Oberflächen über Plasmaaktivierung wurde eine Niederdruckplasmaanlage der Firma Diener verwendet. Nach Einbringen der Proben in die Vakuumkammer wurde der Druck bis unter 0,5 mbar gesenkt. Das Prozessgas strömte anschließend mit 10 sccm in die Kammer ein. Nach 60 s Stabilisierungszeit hatte sich der definierte Prozessdruck von $(1,1 \pm 0,5)$ mbar eingestellt. Nun konnte das

Plasma gezündet werden. Die Leistung wurde auf 30 % begrenzt, was entsprechend den technischen Daten der Anlage 90 W entsprach. Der Prozess hatte eine Dauer von 180 s. Nach Ablauf dieser Zeit wurde 30 s mit Stickstoff gespült. Die Proben wurden im Anschluss aus der Kammer entnommen und sofort weiter verarbeitet [19].

Beschichtung mit PEDOT:PSS

Zur Beschichtung von Oberflächen mit dem leitfähigen Polymer PEDOT:PSS wurden diese mit Isopropanol von Fett befreit. Das in Toluol (75 % bis 100 %), Cyclohexan und Heptan (je 5 % bis 10 %) gelöste Polymer (CLEVIOS P) der Firma Heraeus wurde mit Pipetten auf die jeweilige Oberfläche gebracht. Durch Verdampfen der Lösungsmittel bildete sich die leitfähige Beschichtung.

Kathodenzerstäubung

Metallische Dünnschichten wurden über Kathodenzerstäubung (Sputtern) aufgebracht. Die Sputteranlage (Univex 450 B) der Firma Leybold wurde mit den in Tabelle 4.3 zusammengefassten Parametern betrieben um 300 nm Gold auf eine 10 nm dicke Titan-Haftvermittlerschicht aufzubringen. Der Druck betrug vor Prozessbeginn $(3,08 \pm 1,50) \times 10^{-6}$ mbar.

Ein weiterer Prozess wurde mit einer zweiten Sputteranlage (L 400 SP) der Firma Leybold durchgeführt (vgl. Tabelle 4.3). Bei diesem wurde eine 300 nm dicke Schicht Gold auf eine Haftvermittlerschicht aus 10 nm dickem Nickel gedampft. Die mit diesem Prozess hergestellten Proben dienten ausschließlich Galvanisierungsversuchen. Vor dem Sputterprozess herrschte in der Vakuumkammer ein Druck von 2×10^{-4} mbar.

Galvanische Beschichtung

Zur galvanischen Beschichtung wurden über Kathodenzerstäubung bedampfte Proben über zwei Kupferplättchen kontaktiert und in ein Goldplattierbad 750 der Firma Wieland (4 g/l Au) getaucht. Als Gegenelektrode diente eine Platin-Gitterelektrode. Der Prozess wurde in zwei Geschwindigkeiten durchgeführt. Die Beschichtung der Proben des Leitermaterials dauerte unter Verwendung von Stromstärken im Bereich zwischen 20 mA bis 27 mA 5 min. Das Elektrodenmaterial wurde bei einem Stromfluss von 2 mA 14 min beschichtet.

4.2.5 Verbindungstechnologie

Verbindung von Leiter und Elektrodenkontakt

Zur Verbindung der Elektrodenkontakte mit der Leiterbahn wurden zwei verschiedene Techniken untersucht. Sie unterschieden sich hauptsächlich in der Reihenfolge, in der die Komponenten im Fertigungsprozess zum Einsatz kamen.

Tabelle 4.3: Prozessparameter zur Kathodenzerstäubung an Leybold-Sputteranlagen

Parameter	UNIVEX 450 B		L 400 SP	
	Titan	Gold	Nickel	Gold
Quelle	DC 2	HF 1	DC 2	HF 1
Drehteller	ein	aus	ein	aus
Gasfluss (Ar)	30 sccm	50 sccm	70 %	70 %
Vorsputtern				
Rampe			25 s	5 s
Leistung	400 W/cm ³	350 W/cm ³	250 W	350 W
DC-Bias	(352 ± 9) V	(156 ± 14) V	289 V	439 V
Zeit	2 min	1 min	2 min	1 min
Sputtern				
Leistung	400 W/cm ³	350 W/cm ³	250 W	350 W
DC-Bias	(380 ± 6) V	(183 ± 16) V	k.A.	439 V
Schritt 1	1 × 2,5 min		1 × 1 min	
Pause	4 min		4 min	
Schritt 2		5 × 30 s		4 × 30 s 1 × 15 s
Abscheiderate	3,2 nm/min	114,3 nm/min	10 nm/min	130 nm/min

Einerseits konnte vor dem Einbringen des Leitermaterials das Elektrodenmaterial in dafür vorgesehene Öffnungen gerakelt werden. Durch das Aufbringen der Leiterstrukturen mit Schablonen ergab sich bei dieser Methode eine geschichtete Elektrodenstruktur. Um eine grenzübergreifende Verbindung zu realisieren wurden beide Komponenten gemeinsam vernetzt.

War andererseits ein schichtweiser Aufbau der verschiedenen Materialien nicht möglich, musste das Leitermaterial zuerst gerakelt und vernetzt werden. Anschließend konnte der Elektrodenkontakt unter Verwendung eines leitfähigen Silikonklebers (R-1505) der Firma Nusil mit dem Leiter verklebt werden. Dieser benötigte eine 7-tägige Trocknungszeit bei Raumtemperatur um vollständig zu vernetzen.

Kontaktierung mit metallischen Leitern

Für die Ankopplung des leitfähigen Silikons an Metalle kamen verschiedene Methoden zum Einsatz. Eine direkte Verbindung der von der Elektrodenstruktur wegführenden Kabel mit dem Leitermaterial wurde mit einem Silberleitlack (EPO-Tek H20E) der Firma Epoxy Technology erreicht. Mittels Reflow-Löten und konventionellem Löten mit einem LötKolben wurde versucht eine Lötverbindung von einer Metallbeschichtung auf dem leitfähigen PDMS zu einem Kabel zu etablieren. Über die elektrische Modifikation von Epoxid-Harz wurde im Weiteren der Versuch unternommen, ein Leitermaterial mit

einem Festigkeitsgradienten zu erhalten.

Zudem kamen ein leitfähiger Silikonkleber (R-1505) der Firma Nusil sowie ein leitfähiges Silikonklebeband (9719) der Firma 3M zum Einsatz. Zum Vergleich wurden unstrukturierte Kupferplättchen direkt mit dem PDMS-Komposit verpresst. Die Klebung wurde an Kontaktpads aus Kupfer und Gold evaluiert. Dabei kamen sowohl Vollmetall-Kupferplättchen als auch metallbeschichtete Polymerfolien zum Einsatz. Bei letzteren wurden einerseits kupferbeschichtete LCP-Folien der Firma Rogers und andererseits mit Titan und Gold beschichtete PI-Folien (IBMT-Herstellung) verwendet. Die Gold-PI-Folien konnten über gezielte Kathodenzerstäubung strukturiert werden, indem die Folien mit einer Schablone teilweise abgedeckt wurden. Die Kupfer-LCP-Folie wurde sowohl unstrukturiert als auch über einen Ätzprozess strukturiert verwendet. Die Strukturierung war dazu ausgelegt, lötbare Verbindungsstücke zu erhalten, die optional mit sensornaher Elektronik hätten bestückt werden können.

4.3 Grundsätzliche Messverfahren

Der folgende Abschnitt beschreibt Messverfahren zur Untersuchung der Einzelkomponenten sowie der gesamten Elektrodenstruktur. Die Methoden sind in bildgebende, mechanische, elektrische und elektrochemische sowie biologische Verfahren gegliedert. Die Erläuterungen stellen die grundsätzlichen Methoden vor und nennen die verwendeten Geräte. Detaillierte Beschreibungen der verwendeten Teststrukturen sind in Abschnitt 5.3 des Ergebniskapitels zu finden.

4.3.1 Bildgebende Verfahren

Optische Mikroskopie

Zur visuellen Untersuchung wurde ein Mikroskop der Firma Carl Zeiss Microscopy verwendet. Mit diesem konnten Vergrößerungsfaktoren zwischen 2,5 und 100 realisiert werden. Long-Distance-Objektive mit einem Arbeitsabstand bis zu 9,1 mm erlaubten bei einer Vergrößerung bis Faktor 50 Betrachtungen innerhalb transparenter Objekte.

Raster-Elektronen-Mikroskopie

Für die REM-Untersuchungen wurde ein Mikroskop der Firma Carl Zeiss Microscopy verwendet. Mit diesem wurden die Elektronen mit 10 kV in Richtung der Probe beschleunigt. Die Proben wurden vor der Untersuchung mit einer dünnen Schicht Kohlenstoff beschichtet um ihre elektrische Aufladung zu vermeiden.

Konfokale Raman-Mikroskopie

Die konfokale Raman-Mikroskopie ist ein Verfahren, welches die Vorteile der konfokalen

Mikroskopie im Allgemeinen (siehe [88]) mit der Raman-Spektroskopie (siehe [83, S. 688]) verknüpft.

Zur Untersuchung der Homogenität der Partikeldispersion wurden Proben zwischen zwei Deckgläser gelegt, über Klebestreifen fixiert und auf dem Mikroskopisch platziert. Zwischen Objektiv und oberem Deckglas befand sich zur optischen Ankopplung ein Tropfen Immersionsöl. Der Versuchsaufbau entsprach dem in [70] beschriebenen. Zur Anregung wurde ein 532 nm-LASER der Firma Coherent verwendet.

Thermographie

Zur Untersuchung der IR-Abstrahlung aktiv geheizter Objekte wurde auf eine hochauflösende Thermokamera der Firma Infratec zurückgegriffen. Mit einem 50 mm-Objektiv in Verbindung mit einer CloseUp-Linse konnten Bilder mit einer Auflösung von 80 $\mu\text{m}/\text{px}$ in einer Größe von 1280 x 1024 Pixeln aufgenommen werden. Die Proben wurden dabei frei hängend untersucht. Der thermischen Ausdehnung wurde durch eine leichte Vorspannung im ungeheizten Zustand entgegengewirkt. Dadurch war der Teststreifen stets im Fokus der Linse. Ein Mikroskopobjektiv erreichte zudem eine Auflösung von 15 $\mu\text{m}/\text{px}$ in einem Bildfeld von 500 x 250 Pixeln. Um Verwackelungen zu vermeiden lagen die Strukturen für diese Aufnahmen auf einem Metallblock auf. Die Teststrukturen wurden mit bis zu 100 V über eine Länge von 16,3 cm aktiv geheizt. Die Erhitzung der Strukturen wurde mit einer Aufnahme rate von 350 Hz festgehalten. Aus diesen Filmen konnten im Anschluss Standbilder extrahiert werden. Diese wurden zur Beurteilung der Homogenität der Abstrahlung genutzt.

4.3.2 Mechanische Verfahren

Rheologie

Im Rahmen der Untersuchungen zur Verdünnung von Silikon wurden die Viskositäten der Materialien mit einem Rheometer der Firma Anton Paar ermittelt. Durch den mechanischen Widerstand gegen das gegeneinander Verdrehen zweier Platten, zwischen denen sich die Probe befand, konnte die Viskosität bestimmt werden [46, S. 36].

Härtemessung

Für die Härtemessung der Kompositmaterialien wurde ein Shore-A-Härteprüfgerät der Firma Messwelk verwendet. Zur Messung wurde die Spitze des Messgerätes in das zu vermessende Material gedrückt und mit einem Gewicht der Masse von 1 kg belastet. Nach etwa 3 s konnte die Härte abgelesen werden.

Zugversuche

Zur Untersuchung der Haftung der Kontaktierungsvarianten gemäß DIN EN 28510-1 [29] wurden Proben eines flexiblen Materials im Winkel von 90° von einem starren

Substrat abgezogen [49, S. 45 f.]. Als Messgerät diente eine Universal-Zug-Maschine der Firma Zwick/Roell. Die der Trennung entgegenwirkende Kraft wurde durch eine Kraftmessdose aufgenommen. Durch die Dehnung der Struktur erhöhte sich die Kraft, bis sie einen kritischen Wert überschritt, an dem die Trennung einsetzte. Ab diesem Punkt blieb die Kraft bis zur vollständigen Trennung annähernd konstant. Zur Auswertung wurde nur die Trennkraft in diesem Intervall berücksichtigt.

Für die Überprüfung der Adhäsion an den Grenzflächen zwischen flexiblen Systemkomponenten wurde eine 180°-Zugprüfung durchgeführt [108, S. 25 f.]. Auch hierfür wurde die Universal-Zug-Maschine verwendet. Die eine Schicht des Prüfkörpers wurde in den oberen Halter eingespannt, die andere Schicht in den unteren Halter. Durch Vergrößerung des Abstandes der beiden Halter wurden die Schichten unter einem Winkel von $\phi = 180^\circ$ voneinander getrennt. Für die Auswertung wurde die Kraft im konstanten Intervall verwendet.

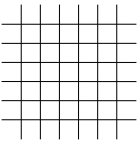
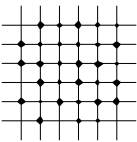
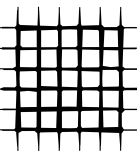
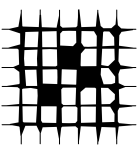
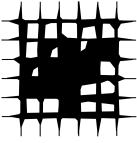
Zur Untersuchung der Haftung von Beschichtungen wurde der Gitterschnitttest gemäß DIN EN ISO 2409 [31] herangezogen [59, S. 30 f.]. Dafür wurde die Beschichtung durch sechs parallele Schnitte im Abstand von 1 mm in die eine Richtung sowie sechs weiteren senkrecht dazu durchtrennt. Für die Gewährleistung einer konstanten Schnitttiefe wurde ein Modellbau-Schneideprofi der Firma RM verwendet. Auf die Oberfläche wurde anschließend ein handelsüblicher Klebestreifen gepresst. Der eigentliche Test besteht im Abziehen des Klebestreifens von der Probe. Anhand des am Klebestreifen verbleibenden Beschichtungsmaterials kann die Haftung gemäß einer 6-Punkt-Skala bewertet werden. Die Beschreibung des Abziehbildes und die zugehörigen Gitterschnittkennwerte sind in Tabelle 4.4 dargestellt.

4.3.3 Elektrische und elektrochemische Verfahren

Widerstandsmessungen

Bei der Widerstandsmessung mit der Zwei-Punkt-Methode kam als Strom- bzw. Spannungsquelle eine elektrochemische Schnittstelle der Firma Solartron Analytical zum Einsatz. Zur Messung von Spannung bzw. Strom diente ein Frequenzgang-Analysator ebenfalls von Solartron Analytical. Die Berechnung des Widerstandes geschah gemäß dem ohmschen Gesetz. Mit dieser Methode wurden Teststrukturen im Rahmen der Untersuchung der Kontaktierung vermessen. Die Zwei-Punkt-Methode wurde auch bei der Bestimmung des elektrischen Oberflächenwiderstands mittels eines Multimeters verwendet. Das Ergebnis dieser Untersuchungen beinhaltet stets den Übergangswiderstand zwischen den Kontakten und der Probe. Für die Gewährleistung eines konstanten Drucks zur Messung an der Probenoberfläche wurde daher ein Messkopf verwendet, mit welchem der elektrische Kontakt erst hergestellt wurde, wenn ein Druck von 1,8 N an den Elektroden vorlag. Alternativ hierzu konnte mit einem ähnlichen Messkopf der applizierte Druck über die Ausgabe einer Spannung gemessen werden.

Tabelle 4.4: Gitterschnittkennwerte nach DIN EN ISO 2409 [31]

Beschreibung	Oberfläche	Kennwert
Die Schnittländer sind vollkommen glatt. Kein Teilstück der Beschichtung ist abgeplatzt		0
An den Schnittpunkten der Gitterlinien sind kleine Splitter der Beschichtung abgeplatzt; abgeplatzte Fläche etwa 5 % der Teilstücke		1
Die Beschichtung ist längs der Schnittländer und/oder an den Schnittpunkten der Gitterlinien abgeplatzt; abgeplatzte Fläche etwa 14 % der Teilstücke		2
Die Beschichtung ist längs der Schnittländer teilweise oder ganz in breiten Streifen abgeplatzt und/oder die Beschichtung ist von einzelnen Teilstücken ganz oder teilweise abgeplatzt; abgeplatzte Fläche etwa 35 % der Teilstücke		3
Die Beschichtung ist längs der Schnittländer in breiten Streifen und/oder von einzelnen Teilstücken ganz oder teilweise abgeplatzt; abgeplatzte Fläche etwa 65 % der Teilstücke		4
Jedes Abplatzen, das nicht mehr als Gitterschnittwert 4 eingestuft werden kann.		5

Zur reproduzierbaren Messung von Widerständen bei gleichzeitiger Dehnung von Proben wurde ein Messplatz entwickelt und aufgebaut. Die Drehung eines Schrittmotors wurde dabei über die Gewindespindel einer Lineareinheit in die Translation einer Traverse umgewandelt. Über einen Kraftsensor konnte die Zugkraft gemessen werden, die auf die Probe wirkte. Die Probenaufnehmer (einer an der Traverse, einer auf der Basisplatte) waren mit einer elektrischen Kontaktierungsmöglichkeit versehen. Der Messplatz arbeitete nach der Zwei-Punkt-Methode. Er umfasste eine Universal-Quelle der Firma Hewlett Packard, mit der die Proben elektrisch beaufschlagt werden konnten. Eine Multifunktionskarte der Firma National Instruments diente der Übermittlung der ausgegebenen Spannung eines Schrittmotors, eines Kraftsensors sowie der Potentialdifferenz zwischen den Probenkontakten an einen PC. In Visual Studio 2010 wurde eine Software programmiert, mit welcher der Messplatz gesteuert werden konnte [5, S. 23].

Zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes der Komposit-Materialien diene die Vier-Punkt-Methode. Hierfür wurde der Spannungsabfall über 30 s aufgenommen und gemittelt. Der spezifische Widerstand berechnete sich mit dem Probenquerschnitt A und dem Abstand der Messspitzen L zu

$$\rho = \frac{U \cdot A}{I \cdot L}. \quad (4.2)$$

Impedanzspektroskopie

Zum Vergleich verschiedener Kontaktierungsvarianten wurde bei der Aufnahme von Impedanzspektren die Zwei-Punkt-Methode genutzt. Eine elektrochemische Schnittstelle der Firma Solartron Analytical stellte einen Wechselstrom bzw. eine Wechselspannung geringer Amplitude bereit. Deren Frequenz wurde von $f = 10^5$ Hz oder 10^6 Hz beginnend über logarithmische Abstufung verringert (5 Werte pro Dekade). Die Analysesoftware Z-View der Firma Scribner Associates ermittelte aus der Spannungs- bzw. Stromantwort auf das eingespeiste Signal die reale und imaginäre Komponente des komplexen Wechselstromwiderstandes, Z' bzw. Z'' . Aus diesen kann zu Darstellungszwecken die absolute Impedanz

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (4.3)$$

sowie die Phasenverschiebung

$$\theta = \frac{180^\circ}{\pi} \cdot \arctan \frac{Z''}{Z'} \quad (4.4)$$

berechnet werden.

Zur Bestimmung der Übergangsimpedanz zwischen Elektrode und Elektrolyt wurde eine elektrochemische Zelle in Drei-Elektroden-Anordnung verwendet. Hierbei wurde der Stromkreis über die vermessende Elektrode (auch Arbeitselektrode) und eine Platin-Gegenelektrode über eine Elektrolytlösung geschlossen. Als Elektrolyt diene eine 0,9 %ige Natriumchlorid-Lösung und zu Vergleichszwecken eine Ringerlösung. In relativer Nähe der Arbeitselektrode war eine Ag/AgCl-Referenzelektrode platziert. Das Potential der stromdurchflossenen Arbeitselektrode wurde in Bezug auf diese Referenz gemessen und mit einem vorgegebenen Wert verglichen. Bei Variation der Frequenz des fließenden Wechselstroms änderten sich das Potential der Arbeitselektrode und damit der Potentialunterschied zur Referenzelektrode. Durch eine potentiostatische Regelung der Spannung konnte der Abweichung entgegengewirkt und die Referenzelektrode stromlos gehalten werden. Der resultierende Ausgleichsstrom wurde in Abhängigkeit der Frequenz aufgezeichnet und diene der Bestimmung der Impedanz [23][117][124]. Mit der Software Z-View konnten Parameter von Ersatzschaltbildern an die vorliegenden Spektren angepasst werden.

Zyklische Voltammetrie

Zur Bestimmung der Spannungsgrenzen, mit denen die aufgebauten Elektroden belastet werden können, wurde die zyklische Voltammetrie verwendet. Hierfür wurde eine Drei-Elektroden-Anordnung verwendet. Bei dieser Untersuchungsmethode wurde die Probe mit einer Dreieck-Spannung gegenüber der Referenzelektrode beaufschlagt [125]. Die Änderung der Amplitude zwischen Minimum und Maximum wurde auf $\Delta U = 5 \text{ mV/s}$ gesetzt, um auch langsame Oberflächenreaktionen zu berücksichtigen.

Bei Überschreiten einer Grenzspannung kommt es an der Elektrodenoberfläche zu irreversiblen hydrolytischen Reaktionen. Gewöhnlich werden diese durch eine starke Erhöhung des gemessenen Stromflusses bei zunehmendem Betrag der Spannung angezeigt [104, S. 54]. Bei halbleitenden Materialien kommt es ab einer gewissen Onset-Spannung zu einer deutlichen Erhöhung des Stroms in der Strom-Spannungs-Kennlinie. Dies markiert den Übergang von Rekombination zu Ladungstrennung im Halbleiter [8].

Zunächst wurde über symmetrische Erhöhung der maximalen Amplitude der Dreieck-Spannung die negative Spannungsgrenze ermittelt. Unter Beibehaltung dieser negativen Grenze oder eines geringfügig positiveren Wertes wurde anschließend zur Ermittlung der zweiten Spannungsgrenze die positive Grenzspannung weiter erhöht.

Pulstests

Unter Berücksichtigung der Spannungsgrenzen kann mit einem Pulstest die maximal reversibel übertragbare Ladung bestimmt werden [114]. Der Messaufbau ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Elektroden wurden mit einem biphasischem Strompuls belastet (zwischen Arbeitselektrode (AE) und Gegenelektrode (GE)). Die negative Polarität wurde dabei zuerst geschaltet. Die Pulsbreite betrug $t = 200 \text{ }\mu\text{s}$, die Frequenz $f = 100 \text{ Hz}$. Zur Stimulation wurde ein leistungsstarker Stimulator der Firma InoMed (OSIRIS) mit einem EasyStim-Stimulator (IBMT Entwicklung) kombiniert. Der EasyStim-Stimulator versorgte dabei den OSIRIS-Stimulator mit einer Eingangsspannung, welche letzterer als Stimulationsstrom ausgab. Die Eingangsspannung im EasyStim wurde im Bereich von $U = 0,2 \text{ V}$ bis 1 V schrittweise erhöht. Zur Evaluierung des effektiv fließenden Stroms I_{eff} wurde ein Widerstand von $R_{12,5} = 12,5 \text{ }\Omega$ in den Stromkreis eingebracht und der zugehörige Spannungsabfall $U_{R12,5}$ (Verstärkungsfaktor 100) gemessen. Der Spannungsabfall U_{ges} zwischen Arbeitselektrode (incl. Zuleitungswiderstand R_{Zul}) und Referenzelektrode (RE) wurde mit einem Oszilloskop der Firma Tektronix aufgenommen. Zur Auswertung wurden die Spannungen über eine RS232-Schnittstelle vom Oszilloskop auf einen PC übertragen. Nach einer Nulllinienkorrektur wurde der Spannungsabfall des Gesamtsystems U_{ges} um den Spannungsabfall U_{EZ} im Elektrolyten und den Zuleitungen korrigiert [69]. Dazu wurden Widerstände R_{EZ} geschätzt, deren Verwendung zur Korrektur der Spannungsantwort einen glatten Potentialverlauf im Bereich der Flanken erbrachte (vgl. Abbildung 4.5). Zur Berechnung der korrigierten Spannung U_{kor} diente folgende Beziehung:

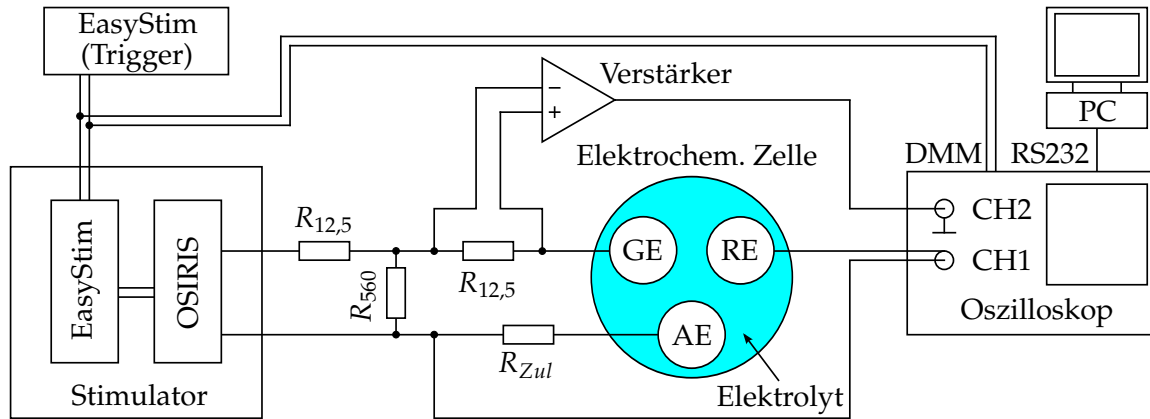


Abbildung 4.4: Messaufbau zur Durchführung von Pulstests; der Stimulator erzeugt zwischen Arbeitselektrode (AE) und Gegenelektrode (GE) eine biphasische Rechteckspannung; der Spannungsabfall zwischen der AE (incl. Zuleitungswiderstand R_{Zul}) und der Referenzelektrode (RE) wird mit einem Oszilloskop aufgenommen (CH1) und am PC weiterverarbeitet; über den Spannungsabfall (CH2) an einem Widerstand wird der fließende Strom bestimmt; Stimulator und Oszilloskop (über Digital-Multimeter-Eingang, DMM) sind extern getriggert; zur Regulierung des einzustellenden Stromflusses und der Elektrodenspannung dient ein Widerstand ($R \approx 560 \Omega$) als Stromteiler [nach 104, S. 56]

$$U_{kor} = U_{ges} - U_{EZ} = U_{ges} - R_{EZ} \cdot I_{eff} = U_{ges} - \frac{R_{EZ} \cdot U_{R12,5}}{R_{12,5}} \quad (4.5)$$

Die mit den Pulsen übertragene Ladung berechnete sich durch Summierung der digitalen Messwerte des Stroms mit negativer bzw. mit positiver Amplitude geteilt durch die Abtastfrequenz (2,5 MHz).

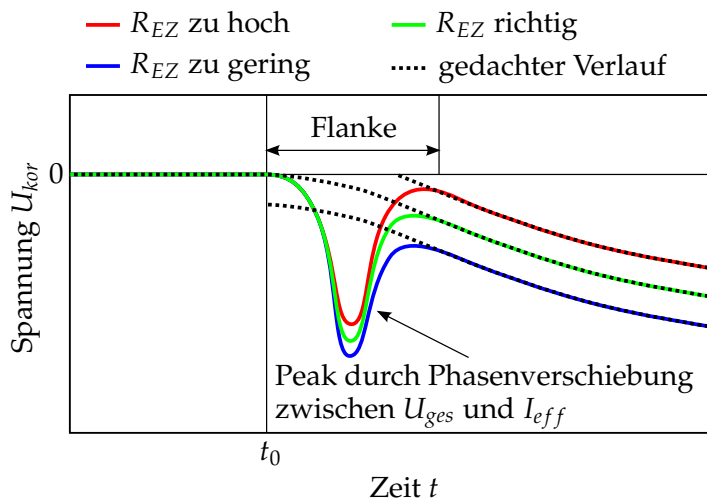


Abbildung 4.5: Methode zur Bestimmung des Widerstandes zur Korrektur der Spannungsantwort auf einen Stimulationspuls um die Access-Spannung, durch Anpassung des Widerstandes R_{EZ} verschiebt sich die Spannungskurve ab dem Zeitpunkt t_0 , so dass unter Vernachlässigung des Peaks ein glatter Übergang bei t_0 stattfindet

4.3.4 Biologische Verfahren

WST-1-Test

Für die Untersuchung der Zytotoxizität wurde der Einfluss von Proben der Rohmaterialien auf den Vitalitätsparameter WST (Formazan-Bildung) von Zellen bewertet [55][112]. Dieser Test wird als Maß für die metabolische Aktivität verwendet. Als Testzelllinie dienten humane Lungen-Fibroblasten. Der Test wurde gemäß der ISO 10993-5 [30] mit 6 cm³ pro ml Kulturmedium je Probe durchgeführt. Eine Lagerung der Proben in 70 % Ethanol für 1 h und anschließender dreißigminütiger Trocknung bei Raumtemperatur diente der Sterilisation. Um den Extrakt zu erhalten, mit dem die Zellen in Kontakt gebracht werden sollten, wurden die Proben 24 h in 3 ml Kulturmedium gelagert. Jedes Well der verwendeten 96-Well-Platte wurde mit dem Extrakt und ~10000 Zellen befüllt. Nachdem die Zellen in den Extrakt gegeben worden waren, dauerte es einen weiteren Tag bis sie untersucht werden konnten. Das Ergebnis wurde auf eine Zellkontrolle bezogen. Es entsprachen 100 % bis 95 % keiner Zytotoxizität, < 95 % geringer Zytotoxizität, < 75 % mäßiger Zytotoxizität, < 50 % starker Zytotoxizität.

BrdU-Test

Neben dem WST-1 Test wurde außerdem der Einbau von Bromdesoxyuridin (BrdU) in die DNA der Testzelllinie bestimmt [43]. Hiermit kann die Zellteilung beurteilt werden. Die Probenvorbereitung entsprach der für den WST-1-Test. Es galten die gleichen prozentualen Bewertungsrichtlinien und es wurden Zellen desselben Ansatzes verwendet.

Direktkontakttest

Parallel zum BrdU- und WST-1-Test wurden die gleichen Proben direkt mit den Zellen in Kontakt gebracht. Auch hier wurde derselbe Zellansatz verwendet. Allerdings mussten für die genutzten Petrischalen (35/10 mm) jeweils ~100000 Zellen verwendet werden. Der Kontakt mit den Zellen wurde für 24 h etabliert. Anschließend wurden die Zellen über eine Lebend/Tot-Färbung mit Fluoresceindiacetat (FDa) und Propidiumiodid (Pid) untersucht.

Weiterhin wurden Kardiomyozyten, die aus humanen induzierten pluripotenten Stammzellen abgeleitet worden waren, auf den Elektroden angesiedelt. Durch 20 min Bestrahlung mit UV-Licht und mindestens 30 min Lagerung in Ethanol mit einer Konzentration von 70 % bis 80 % wurden die Strukturen sterilisiert. Anschließend mussten die Elektroden mit Matrigel der Firma BD Biosciences beschichtet werden. Dieses wurde in eiskaltem Kulturmedium gelöst, sodass eine Konzentration von $2,5 \times 10^{-3}$ g/l erreicht wurde. Von dieser Lösung wurde jeweils 100 µl auf die vorbereiteten Elektroden gegeben. Darauf wiederum wurde je ein Tropfen Kulturmedium mit ~50000 Zellen gegeben. Eine Elektrode wurde mit der doppelten Zahl, ~100000 Zellen, besiedelt. Nachdem sich die Zellen gesetzt hatten, wurde die 6-Well-Platte, in der die Elektroden gelagert wurden,

mit Kulturmedium geflutet. Im Anschluss lagerten die Proben zwei Tage bei 37 °C, einer CO₂-Konzentration von 5 % und einer relativen Luftfeuchtigkeit von über 90 % in einem Brutschrank. Dies geschah auch zwischen den darauf folgenden Untersuchungen. Zum Vergleich wurden in gleicher Art Referenzproben in einer 24-Well-Platte hergestellt. Ein Mikroskop (TS100) der Firma Nikon diente der Aufnahme von Videos und deren Analyse (Software NIS-Elements AR 3.2) zur Ermittlung der Kontraktionsfrequenzen. Parallel zur Videoaufnahme wurden mit einem PowerLab-System (incl. BioAmp Differenzialverstärker) der Firma ADInstruments Potentiale von den Elektroden abgeleitet. Die Aufnahmen (Video und Potential) wurden zeitgleich gestartet. Nach 60 s endete die Videoaufnahme automatisch. Gleichzeitig wurde die Erfassung der elektrischen Potentiale manuell gestoppt. Zur Ermittlung der Kontraktionsfrequenzen anhand der Videos wurden diese über einen Kantenfilter bearbeitet. An den hervorgehobenen Kanten wurden Bereiche ausgewählt in denen sich die Helligkeit bei Kontraktion der Zellen veränderte. In diesen wurde die Intensität über die Zeit gemessen. Da die Zeitdarstellung softwarebedingt fehlerbehaftet war, wurden die gespeicherten Intensitätsverläufe anschließend auf die ursprüngliche Aufnahmezeit von 60 s reskaliert. Zur Beurteilung der Vitalität der Zellen durch Lebend/Tot-Färbung (FDa und Ethidiumbromid, EB) kam ein Inversdurchlichtmikroskop (IX70) der Firma Olympus zum Einsatz. Zur Untersuchung der Zellen, die sich auf den blickdichten Bereichen befanden, wurden die Elektroden herumgedreht. Zur optischen Anregung der Zellen diente eine Anregungslichtquelle (X-Cite 120Q) der Firma Excelitas. Als Vergleich wurden die Untersuchungen gleichermaßen mit einer Referenz durchgeführt.

Elektromyographie

Zur Darstellung der Verwendbarkeit der Elektrodenstrukturen wurde ein Oberflächen-EMG am *musculus abductor pollicis brevis* der rechten Hand abgeleitet. Die PDMS-Elektroden und die zum Vergleich benötigten Ag/AgCl-Elektroden wurden jeweils über dem Muskelbauch und an der Fingerkuppe des Daumens befestigt. Auf dem Handrücken der rechten Hand wurde eine Ag/AgCl-Elektrode befestigt und als Erdelektrode geschaltet. Das erfasste Muskelsignal wurde durch Anspannen und Relaxieren des Daumens provoziert. Das Aufnahmefenster wurde zwischen 10 Hz bis 5 kHz festgelegt. Netzstörungen bei 50 Hz wurden während der Messung herausgefiltert.

Elektrokardiographie

Zudem wurde mit dem PowerLab-System ein Oberflächen-EKG nach Einthoven I abgeleitet (Software LabChart 7.0). Es wurden folgende Ableitparameter verwendet: AD-Wandlung (1 kHz), Filter zwischen 0,1 Hz und 100 Hz sowie bei 50 Hz.

4.4 Belastungstests

Natürliche Alterung

Zur Untersuchung der Adhäsionseigenschaften an ihren inneren Grenzflächen wurden Demonstratoren natürlich gealtert. Die Alterung fand unter Vermeidung mechanischer Belastung in transparenten Kunststoffschachteln bei Raumtemperatur statt. Die Proben wurden monatlich visuell begutachtet um Ablöseerscheinungen feststellen zu können. Auch die Proben zur Untersuchung der Kontaktierung mit unterschiedlichen Haftvermittlern wurden nach der initialen Vermessung 120 Tage bei Raumtemperatur ruhen gelassen. Anschließend wurden ihre elektrischen Eigenschaften erneut untersucht.

Beschleunigte Alterung

Zur Evaluierung der Langzeitstabilität der Kontaktierung wurden Proben über thermische Belastung beschleunigt gealtert. Dazu wurde sie bei einer Temperatur von $T = 120^\circ\text{C}$ gelagert. Grundlage hierfür war die van't Hoff-Regel, nach der eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit eines chemischen Prozesses durch die Erhöhung der Temperatur um 10 K erreicht werden kann [34, S. 35 f.]. Es folgt aus

$$Q_{10} = \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^{\frac{10\text{ K}}{T_2 - T_1}} \quad (4.6)$$

mit den Reaktionsgeschwindigkeiten $R_1 = 1$ und $R_2 = \frac{2\text{ a}}{24\text{ h}} = 730$, dass

$$T_2 - T_1 = \frac{\ln\left(\frac{730}{1}\right)}{\ln(2)} \cdot 10\text{ K} \approx 95\text{ K}, \quad (4.7)$$

wobei T_1 auf Raumtemperatur ($\sim 25^\circ\text{C}$) gesetzt wurde.

Zur Evaluierung des Effekts der Alterung auf den Leitkleber wurden Glimmer-PDMS-Proben verwendet. Es wurden sowohl mit dem Kleber kontaktierte Proben, als auch unkontaktierte Referenzstrukturen gleichen Materials der beschleunigten Alterung ausgesetzt. Die gemessenen Widerstände der mit Leitkleber kontaktierten Teststrukturen wurden um jene bereinigt, die sich über eine direkte Pressverbindung an den Referenzproben messen ließen.

Chemische Belastung

Für die Beurteilung des Einflusses einer chemischen Umgebung auf die Elektroden wurden Demonstratoren über 30 Tage in einer auf 37°C temperierten Ringer-Lösung gelagert. Der Einfluss der Lösung auf die Elektroden wurde über die Aufnahme von Impedanzspektren vor, während und nach der Belastung evaluiert. Zur Impedanzspektroskopie wurden die Proben alle 3 bis 4 Tage aus der Lösung genommen. Für die weitere Lagerung nach den Messungen wurde die Ringer-Lösung durch eine neue ersetzt.

Zyklische Dehnung

Die zyklische Dehnung von Demonstratoren diente der Evaluierung von Veränderungen der aufgebauten Strukturen durch mechanische Belastung. Für die Untersuchungen wurde eine spezielle Haltevorrichtung für den entwickelten Dehnungsmessplatz konstruiert und über Rapid-Prototyping hergestellt. Zur Bestimmung der Anzahl der möglichen Dehnungszyklen pro Tag wurden zunächst 1800 Dehnungen durchgeführt. Anschließend wurden die Strukturen am ersten Tag weitere 12671 Mal gedehnt. An den folgenden Tagen wurden die Proben mit 18000 Dehnungen pro Tag belastet. Die Demonstratoren wurden nach der Belastung visuell auf Ablöseerscheinungen untersucht. Zudem wurden vor und nach der Belastung Impedanzspektren der Strukturen in NaCl aufgenommen. Weitere Spektren wurden jeweils nach 3 Tagen zyklischer Dehnung und nach einer Relaxationszeit von jeweils mindestens 18 h bestimmt.

4.5 Statistik

Im Rahmen einer deskriptiven Statistik werden erhobene Daten, als Stichprobe einer Grundgesamtheit, ausgewertet. Die Daten können in Tabellen und Abbildungen dargestellt und über statistische Maßzahlen beschrieben werden. Mit den erhaltenen Informationen können Rückschlüsse auf die zugrundeliegende Gesamtheit der möglichen Werte gezogen werden [51].

Der für statistisch valide Aussagen nötige Umfang einer einfachen Stichprobe N hängt dabei von drei Faktoren ab [136]:

- der zu erwartenden Varianz σ^2 ,
- einem Faktor z^2 zur Einbeziehung des Signifikanzniveaus (z. B. $z_{5\%} = 1,96$ bei zweiseitigem Vertrauensbereich)
- und der quadrierten absoluten Genauigkeit $1/e^2$ bzw. indirekt vom zulässigen absoluten Fehler e (Hälfte des Konfidenzintervalls) des zu schätzenden Mittelwerts

$$N \leq \frac{z^2 \sigma^2}{e^2}. \quad (4.8)$$

Dabei wird von einer Normalverteilung der Grundgesamtheit der Messwerte ausgegangen.

Aufgrund der überwiegend kleinen Stichprobenzahlen im Rahmen dieser Arbeit und der damit einhergehenden Ungewissheit über die Normalverteilung der Werte wurde der Mann-Whitney-U-Test zur Sicherung statistischer Aussagen herangezogen [111]. Mit diesem Test können Zwei-Gruppen-Experimente mit einer unabhängigen Variablen ausgewertet werden. Dazu werden den ermittelten Messwerten ohne Betrachtung derer Gruppenzugehörigkeit Rangplätze entsprechend ihrer Größe zugeordnet. Anschließend werden für jede Gruppe die Summe der Rangplätze und die U-Werte berechnet. Letztere

geben die Summe der Rangplatzunter- (U_1) bzw. -überschreitungen (U_2) an [111] und werden mit einem kritischen U-Wert (U_{krit}) verglichen [111]. Dieser ist abhängig von der Stichprobengröße und in Tabellen in der Literatur [66][110] zu finden (vgl. Tabelle 4.5). Die Nullhypothese des Tests lautet $U_1 = U_2$ und bedeutet, dass die Gruppen sich nicht voneinander unterscheiden. Die Unterschiede zwischen den Gruppen sind signifikant, wenn der kleinere der Werte U_1 oder U_2 dem Prüfwert U_{krit} gleicht oder diesen unterschreitet [111]. An den entsprechenden Stellen im Text wird, wie durch die Vorgaben der American Psychological Association (APA) empfohlen [33], der jeweilige, mit U_{krit} zu vergleichende, U-Wert, die Stichprobengröße und das Signifikanzniveau angegeben. Zur grafischen Darstellung von Messwerten werden unter anderem Box-Plots verwendet. Die Antennen (engl.: Whisker) schließen vom Minimum bis zum Maximum alle Werte ein.

Tabelle 4.5: U-Wert-Tabelle für ein Signifikanzniveau von 5 % und einen zweiseitigen Vertrauensbereich [66]

N ₂	N ₁																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	-																			
2	-	-																		
3	-	-	-																	
4	-	-	-	0																
5	-	-	0	1	2															
6	-	-	1	2	3	5														
7	-	-	1	3	5	6	8													
8	-	0	2	4	6	8	10	13												
9	-	0	2	4	7	10	12	15	17											
10	-	0	3	5	8	11	14	17	20	23										
11	-	0	3	6	9	13	16	19	23	26	30									
12	-	1	4	7	11	14	18	22	26	29	33	37								
13	-	1	4	8	12	16	20	24	28	33	37	41	45							
14	-	1	5	9	13	17	22	26	31	36	40	45	50	55						
15	-	1	5	10	14	19	24	29	34	39	44	49	54	59	64					
16	-	1	6	11	15	21	26	31	37	42	47	53	59	64	70	75				
17	-	2	6	11	17	22	28	34	39	45	51	57	63	69	75	81	87			
18	-	2	7	12	18	24	30	36	42	48	55	61	67	74	80	86	93	99		
19	-	2	7	13	19	25	32	38	45	52	58	65	72	78	85	92	99	106	113	
20	-	2	8	14	20	27	34	41	48	55	62	69	76	83	90	98	105	112	119	127
21	-	3	8	15	22	29	36	43	50	58	65	73	80	88	96	103	111	119	126	134
22	-	3	9	16	23	30	38	45	53	61	69	77	85	93	101	109	117	125	133	141
23	-	3	9	17	24	32	40	48	56	64	73	81	89	98	106	115	123	132	140	149
24	-	3	10	17	25	33	42	50	59	67	76	85	94	102	111	120	129	138	147	156
25	-	3	10	18	27	35	44	53	62	71	80	89	98	107	117	126	135	145	154	163
26	-	4	11	19	28	37	46	55	64	74	83	93	102	112	122	132	141	151	161	171
27	-	4	11	20	29	38	48	57	67	77	87	97	107	117	127	137	147	158	168	178
28	-	4	12	21	30	40	50	60	70	80	90	101	111	122	132	143	154	164	175	186
29	-	4	13	22	32	42	52	62	73	83	94	105	116	127	138	149	160	171	182	193
30	-	5	13	23	33	43	54	65	76	87	98	109	120	131	143	154	166	177	189	200

Im Fall einer Mittelung mehrerer Teststrukturen (N), mit jeweils mehreren zyklischen Untersuchungen (n), wurde der gewogene anstatt des üblichen arithmetischen Mittel-

werts zur Datenauswertung herangezogen [nach 42, S. 6-1 ff.]. Dieser berechnet sich durch:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\sigma_i^2}}{\sum_i \frac{1}{\sigma_i^2}} \quad (4.9)$$

mit σ_i als Standardabweichung der über mehrere Zyklen gemittelten Messgröße der i -ten Teststruktur. Für die Berechnung der Standardabweichung des gewogenen Mittelwertes gibt es zwei Möglichkeiten. Betrachtet man nur die Abhängigkeit der mittleren Fehler der einzelnen Messreihen, ohne die systematischen Abweichungen zwischen den Teststrukturen zu berücksichtigen, spricht man vom internen Fehler $s_{m,int}^2$. Der äußere Fehler $s_{m,ext}^2$ ergibt sich durch die gewichtete Berücksichtigung der Abweichungen der verschiedenen Teststrukturen. Es gilt

$$s_{m,int}^2 = \frac{1}{\sum_{i=1}^N} \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (4.10)$$

bzw.

$$s_{m,ext}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{\sigma_i^2} (x_i - \bar{x})^2 \right)}{(N-1) \cdot \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2}}. \quad (4.11)$$

5 Ergebnisse

Auf der Grundlage von materialwissenschaftlichen Untersuchungen wurden die Füllstoffe für die unterschiedlichen Komposite ausgewählt, welche für die Komponenten der Elektroden verwendet werden sollten. Im Anschluss werden fertigungstechnologische Prozesse vorgestellt, die zur Verarbeitung dieser Kompositmaterialien entwickelt worden sind. Mit den vorgestellten Teststrukturen und Elektrodendemonstratoren wurden die Eigenschaften der Materialien und der Gesamtstruktur untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse werden im Abschnitt 5.4 vorgestellt. Sie sind entsprechend ihrer Relevanz im Entwicklungsprozess sortiert und leiten die Entscheidungen für verschiedene prozess-technologische Parameter her.

5.1 Materialuntersuchungen

Mithilfe der folgenden Untersuchungen wurden die Materialien identifiziert, die zur Fertigung von PDMS-Elektroden verwendet werden sollten.

5.1.1 Materialien zur Silikonverdünnung

Die Viskosität des Silikons R-2631 im unvernetzten Zustand reduzierte sich durch Zugabe von $c_{SV} = 30\%$ Silikonverdünner von $\eta_{R2631} = (218,2 \pm 16,0) \text{ Pa s}$ auf $\eta_{R2631/SV} = (88,3 \pm 0,6) \text{ Pa s}$ ($N = 1$, \pm Standardabweichung). Die Verdünnung hatte jedoch eine Erhöhung des elektrischen Widerstands der Teststreifen um den Faktor 36 zur Folge. Dem konnte durch die Zugabe von $c_{CB} = 20\%$ Hochleitfähigkeitsruß entgegengewirkt werden. Die Widerstandserhöhung reduzierte sich dabei auf den Faktor 1,9 ($N = 4$). Zudem erhöhte sich die durchschnittliche relative Standardabweichung des Widerstands der Dehnmessstreifen von 4,1 % (R-2631) auf 37,7 % (R-2631/SV) um $\overline{s_R} \approx 820\%$. Durch die Zugabe von 0 %, 1 %, 2 %, 3 % und 5 % n-Hexan verschlechterten sich die haptischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften des leitfähigen Silikons [46, S. 42 f.]. Das Material war bei einer Konzentration von 5 % bereits so weich und klebrig, dass die hergestellten Dehnmessstreifen beim Entnehmen aus dem Messplatz zerstört wurden. Der Widerstand der ungedehnten Teststreifen erhöhte sich von $R_{0\%} = (5,73 \pm 0,92) \text{ k}\Omega$ auf $R_{5\%} = (7,73 \pm 3,16) \text{ k}\Omega$ um den Faktor 1,3 ($N = 5$). Die durchschnittliche relative Standardabweichung des Widerstandes der vermessenen Dehnmessstreifen erhöhte sich um $\overline{s_R} \approx 120\%$. Aufgrund der schlechten haptischen und mechanischen Eigenschaften der Komposite wurde die Verdünnung mit n-Hexan nicht weiter verfolgt.

In weiteren Untersuchungen wurde MED-6015 in den Verhältnissen 1:1, 1:2 und 1:3 mit Silikonverdünner verdünnt [46, S. 43 f.]. Es konnte festgestellt werden, dass bei den Mischungsverhältnissen von 1:2 und 1:3 keine vollständige Vernetzung mehr eintrat. Das Komposit verfestigte sich, sodass es aus der Form entnommen werden konnte. Dabei löste sich jedoch nicht in das Netzwerk eingebundenes Silikon aus dem Material. Die Viskosität des unverdünnten und im Verhältnis 1:1 verdünnten PDMS wurde zu $\eta_{PDMS} = (5,025 \pm 0,005) \text{ Pa s}$ bzw. $\eta_{PDMS/SV} = (0,632 \pm 0,002) \text{ Pa s}$ bestimmt. Die Viskosität des Silikonverdünners betrug $\eta_{SV} = (0,053 \pm 0,002) \text{ Pa s}$.

Entscheidung: Verdünnung von PDMS

- Silikonverdünner maximal im Verhältnis 1:1

5.1.2 Materialien zur elektrischen Funktionalisierung

Zum Vergleich der elektrischen Eigenschaften der Komposite sowie deren Abhängigkeit von der Dehnung der Teststrukturen wurden die Füllstoffe in sphärische und zylindrische Partikel unterteilt [17][46, S. 27].

Sowohl die Leitfähigkeit als auch die Dehnungsabhängigkeit variierten stark mit der Menge und Art der eingebrachten Partikel. Es wurden die in Tabelle 5.1 gelisteten Konzentrationen für die unterschiedlichen Materialien untersucht. Die maximalen Konzentrationen für die Füllstoffe konnten nicht überschritten werden, da bei höheren Füllstoffanteilen das Komposit nicht mehr vollständig vernetzte [46, S. 43]. Die Masse blieb krümelig und verband sich nicht zu einer zusammenhängenden Struktur.

Tabelle 5.1: Füllstoffe und Konzentrationen für Komposite auf Basis von MED-6015 [46, S. 27]; Angaben relativer Gewichtsanteile in Bezug auf die Masse der Polymermatrix; Carbon-Black und Graphit: Georg H. Luh GmbH, By-CNT: Bayer MaterialScience AG, SA-CNT: Sigma-Aldrich Co. LLC

Füllstoffart	Sphärische Partikel		Zylindrische Partikel	
Bezeichnung	Graphit	Carbon-Black	By-CNT	SA-CNT
Konzentr.	20 wt%	10 wt%	5 wt%	2 wt%
	35 wt%	20 wt%	8 wt%	3,5 wt%
	40 wt%	30 wt%	10 wt%	5 wt%
	45 wt%		20 wt%	

Das Widerstands-Dehnungsverhalten der By-CNT-Komposite mit den Konzentrationen $c_{By-CNT} = 8\%$ und 10% ist im Vergleich mit dem SA-CNT-Komposit mit $c_{SA-CNT} = 5\%$ in Abbildung 5.1 dargestellt. Für $c_{By-CNT} = 20\%$ konnte der Teststreifen aufgrund

seiner mechanischen Eigenschaften bereits nicht mehr vermessen werden. Hieraus ergab sich der Vorzug der SA-CNT gegenüber den By-CNT.

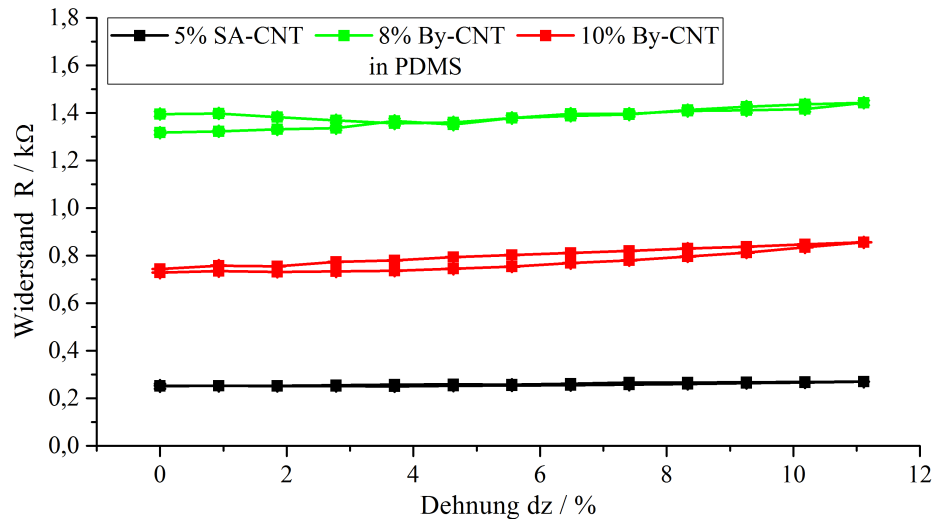


Abbildung 5.1: Vergleich der Widerstände von Komposit-Teststrukturen bei verschiedenen Füllstoffkonzentrationen (SA-CNT und By-CNT); die Messungenauigkeit wird durch die Messpunkte verdeckt, gewogenes Mittel über 3 Teststreifen für SA-CNT und 8 % By-CNT bzw. 2 Teststreifen für 10 % BT-CNT, je 3 bis 5 Zyklen

Zudem wiesen die Absolutwiderstände der Teststreifen bei $dz = 0\%$ deutliche Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Kompositen mit jeweils maximaler Partikelkonzentration auf (vgl. Tabelle 5.2).

Tabelle 5.2: Widerstände der in Abbildung 5.1 dargestellten, normierten Kurvenverläufe bei $dz = 0\%$

Füllstoff in PDMS	Widerstand ohne Dehnung
5 % SA-CNT	$(0,25 \pm 0,01) \text{ k}\Omega$
30 % CB	$(0,43 \pm 0,01) \text{ k}\Omega$
45 % G	$(3,76 \pm 0,04) \text{ k}\Omega$

Auch das Hystereseverhalten bei Dehnung und Relaxation der verschiedenen Komposite änderte sich mit der Partikelart (siehe Abbildung 5.2). Der Widerstand des mit Graphit (G) gefüllten Silikons nahm bei zunehmender Dehnung zunächst ab, erreichte bei 3 % bis 4 % Dehnung ein Minimum und stieg anschließend wieder an. Auch bei Relaxation nahm der Widerstand zunächst ab, bevor er sich im Bereich von 7 % bis 2 % Dehnung annähernd konstant blieb und sich schließlich unter 2 % wieder erhöhte.

Bei Verwendung von Carbon-Black als Füllstoff stieg der Widerstand des vernetzten Kompositmaterials mit zunehmender Dehnung stark an. Bei Relaxation blieb er zunächst konstant und fiel bei unter 5 % wieder ab. Zwischen dem ansteigenden und dem absteigenden Ast entstand dabei eine ausgeprägte Hysterese. Im Gegensatz zu diesen sphärischen Partikeln riefen die Kohlenstoff-Nanoröhrchen bei Verwendung als Füllstoff ein deutlich geringeres Hystereseverhalten und nur einen geringen Anstieg des Widerstands hervor.

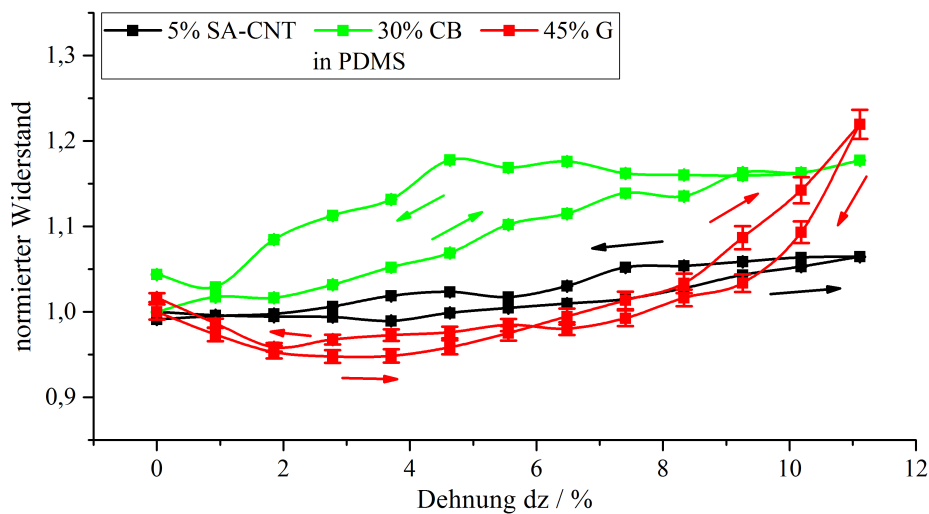


Abbildung 5.2: Vergleich des Verhaltens von Graphit (G), Carbon-Black (CB) und Kohlenstoff-Nanoröhrchen (SA-CNT) als leitfähige Füllstoffe in PDMS bei Dehnung. Die Widerstandswerte sind auf den Startwert der jeweiligen Messung normiert; Darstellung des gewogenen Mittels (mit internem Fehler) mehrerer Teststreifen über 4 Zyklen (G & SA-CNT: 3 Teststreifen, CB: 2 Teststreifen)

Durch die 1 : 1-Verdünnung von PDMS mit Silikonverdünner konnte der maximale Füllstoffanteil der SA-CNT auf $c_{SA-CNT} = 15\%$ erhöht werden. Bei Verwendung der SA-CNT zeichneten sich die Teststrukturen für kleine Dehnungen bis ca. 6 % außerdem durch einen dehnungsunabhängigen Widerstand aus. Das dadurch entstehende Plateau wird in Abbildung 5.3 durch die roten Linien verdeutlicht. Diese Dehnungsunabhängigkeit des elektrischen Widerstands bei geringen Dehnungen und die geringe Hysterese gaben Ausschlag für die Verwendung der SA-CNT (künftig ohne Herstellerkürzel „SA“ als CNT bezeichnet) für die folgenden Entwicklungen und Untersuchungen. Mit diesen Partikeln war die Möglichkeit gegeben elektrische Leiter für Elektroden aufzubauen, die auch in bewegtem Gewebe einen gleichbleibenden elektrischen Widerstand aufweisen.

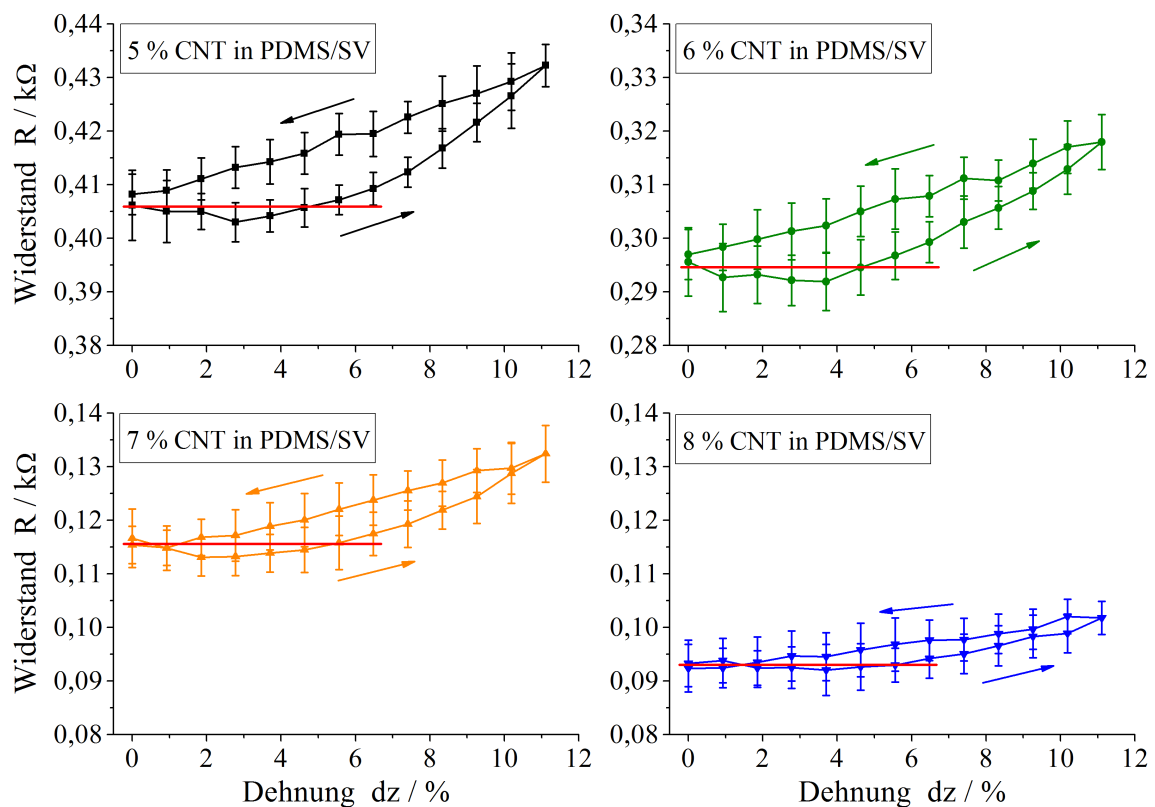


Abbildung 5.3: Widerstands-Dehnungs-Kurven von Teststrukturen aus PDMS/SV-Kompositen mit CNT zu Anteilen von 5 %, 6 %, 7 % und 8 % (je ein repräsentativer Streifen, Mittelung über min. 5 Zyklen); Die roten Linien kennzeichnen den dehnungsunabhängigen Widerstandsbereich

Entscheidung: Füllstoffe für leitfähiges PDMS

- Kohlenstoff-Nanoröhrchen der Firma Sigma-Aldrich und Glimmer-Partikel zum späteren Vergleich

5.2 Fertigungstechnologische Prozesse

Die folgenden Prozesse wurden zum Aufbau von PDMS-Elektroden entworfen und angepasst. Dazu werden zunächst die Parameter für die Herstellung der Komposite vorgestellt. Im Anschluss werden die Prozesse selbst beschrieben.

5.2.1 Dispersion von Füllstoffen

Das verdünnte PDMS konnte mit der höchstmöglichen Umdrehungszahl des SpeedMixers (3500 U/min) hergestellt werden. Unter Verwendung zweier Rührkugeln war der

Mischprozess damit nach 60 s abgeschlossen. Es kam dabei nicht zu einer erfassbaren Erwärmung. Durch die hohe Partikelkonzentration wurde das PDMS-Glimmer-Komposit schon bei 60 s mit 1600 U/min sehr fest. Der Mischprozess im SpeedMixer musste daher um eine Vermischung mit einem Stabrührwerk ergänzt werden (siehe Tabelle 5.11 in Unterabschnitt 5.4.9). In Tabelle 5.3 sind Einflüsse der Mischparameter des Leitermaterials auf dessen Erwärmung und die Verarbeitbarkeit zusammengefasst. Bei einer hohen CNT-Konzentration von $\sim 8,0\%$ fand trotz der Verwendung von Rührkugeln bei einer Mischgeschwindigkeit von 2500 U/min nur eine geringe Erwärmung des Komposits statt. Hingegen erhöhte sich die Temperatur bei 3500 U/min stark, obwohl nicht der gesamte Mischprozess mit Rührkugeln unterstützt wurde. Im Konzentrationsbereich um $\sim 7,5\%$ CNT konnten die Rührparameter verfeinert werden. Mit Umdrehungszahlen bis 2200 U/min wurde trotz langer Mischzeiten nur eine geringe Erwärmung festgestellt. Bei 2500 U/min bis 3500 U/min erwärmte sich das Material mäßig, was zudem mit einer teils sehr schlechten Verarbeitbarkeit einherging. Auch bei geringeren Partikelkonzentrationen von 6,0 % und 7,0 % wurde mit hoher Umdrehungszahl eine mäßige Erwärmung festgestellt. Die optimale Umdrehungszahl lag demnach unter 2200 U/min. Mit dieser Einstellung konnte über einen Zeitraum von fünfmal 120 s eine gut verarbeitbare Masse erhalten werden [19]. Die geringe Erwärmung machte es dennoch zwischenzeitlich notwendig die Temperatur des Komposits abzusenken, um die vorgegebene Grenze von 40 °C nicht zu überschreiten. Hierfür wurde der Mischbecher in einem Wasserbad oder im Kühlschrank auf eine Temperatur unter 25 °C gekühlt bevor der Prozess fortgesetzt wurde.

Entscheidung: Mischparameter für Komposite

- PDMS/SV: 3500 U/min für 60 s mit 2 Rührkugeln
- Glimmer-PDMS: 1600 U/min für 60 s mit 2 Rührkugeln im SpeedMixer und 80 U/min für 5 min mit Stabrührwerk
- CNT-PDMS: 2000 U/min bis 2200 U/min für 2×60 s und 4×120 s mit 2 Rührkugeln

5.2.2 Aufbau von Träger und Leiter

Siebdruck

Siebdruck eignete sich nicht als Verfahren zur Herstellung von Leiterbahnen aus leitfähigem PDMS. Die Viskosität der PDMS-Komposite war zu hoch, als dass bei Sieben, deren Maschenweite geringer als ihre Fadendicke ist [126], ein durchgängiges Druckbild realisiert werden konnte. Zudem war es nur unter großem Aufwand möglich die Siebe nach dem Druck von verbleibendem PDMS-Komposit zu befreien. Teilweise gelang dies nur durch vollständige Entfernung der strukturierenden Siebbeschichtung. Aus diesem

Tabelle 5.3: Einfluss der Mischparameter auf die Erwärmung beim Mischprozess und die Verarbeitbarkeit von CNT-PDMS-Kompositen verschiedener Konzentrationen; Skala für Erwärmung: gering: $<0,1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, mäßig: $0,1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ bis $0,2\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, stark: $>0,2\text{ }^{\circ}\text{C/s}$

Mischparameter	CNT-Konzentration	Erwärmung (stark, mäßig, gering)	Verarbeitbarkeit (++, +, 0, -, --)
180 s, 3500 U/min (ohne Kugeln) 60 s, 3500 U/min (mit Kugeln)	8,00 %	stark	0
600 s, 2500 U/min (mit Kugeln)	8,09 %	gering	+
120 s, 2050 U/min 120 s, 2100 U/min 120 s, 2200 U/min 120 s, 2500 U/min 240 s, 2500 U/min 60 s, 2100 U/min (je mit Kugeln)	7,40 %	gering: 2050 U/min bis 2200 U/min mäßig: 2500 U/min	+
600 s, 2200 U/min (mit Kugeln)	7,41 %	gering	++
240 s, 3500 U/min (ohne Kugeln) 720 s, 2200 U/min (mit Kugeln)	7,46 %	n.a.	--
180 s, 3500 U/min (ohne Kugeln) 30 s, 3500 U/min (mit Kugeln)	7,04 %	mäßig	0
180 s, 3500 U/min (ohne Kugeln) 90 s, 3500 U/min (mit Kugeln)	6,03 %	mäßig	+

Grund wurde das Verfahren für die Strukturierung der Leiterbahn als nicht tauglich bewertet.

Adaptiertes Replica-Molding-Verfahren

Das Replica-Molding-Verfahren sollte sowohl für makroskopische als auch für miniaturisierte Elektroden angewendet werden können. Deshalb wurde es für die Verwendung von Rapid-Prototyping-Master-Vorlagen angepasst (siehe Abbildung 5.4). Die Mastervorlage wurde über CAD entworfen und mittels 3D-Druck aus ABS-Kunststoff hergestellt. Im Gegensatz zum Verfahren aus der Literatur wurde beim Füllen der Form die Positivstruktur vollständig übergossen. Damit konnte eine Verzerrung der Folienoberfläche durch das Benetzungsverhalten des Trägermaterials auf dem Material der Form verhindert werden. Zur Vernetzung wurde die Folie in einem Umluftofen für 2 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Ablösen wurde die Folie kehrseitig auf einer glatten Unterlage platziert. Anschließend mussten die Kontaktstellen freigestellt werden. Hierfür wurde die Folie in den für die Kontakte vorgesehenen Vertiefungen ausgestanzt. Nach dem Einbringen des leitfähigen PDMS wurde die Oberfläche gereinigt und ohne vorheriges Backen mit verdünntem Haftvermittler (MED-1511 im Verhältnis 1:1 mit Silikonverdünner) beschichtet. Im direkten Anschluss wurde eine Kapselungsschicht aus Trägermaterial mit 500 U/min aufgeschleudert. Erst nach diesem Schritt wurden Leitermaterial und Kapselung bei 80 °C für 2 h vernetzt [59, S. 40 ff.].

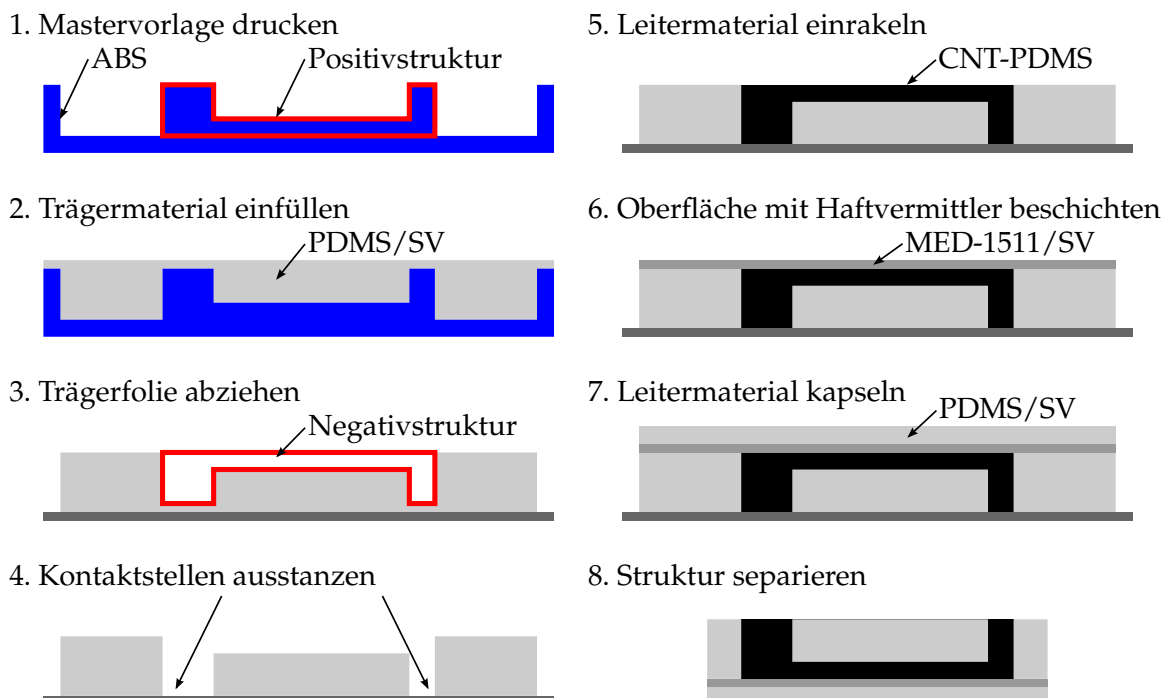


Abbildung 5.4: Adaptiertes Replica-Molding-Verfahren zur softlithographischen Herstellung von PDMS-Elektroden [nach 59, S. 40]

Schablonenverfahren

Es wurde zudem ein neues Verfahren zur Verbindung von Träger und Leitermaterial entwickelt (siehe Abbildung 5.5). Dieses basierte auf einer Variante des Schablonendrucks. Zunächst wurde in einer Metallform eine Trägerfolie gegossen. Aus Abbildung 4.1 wurde ermittelt, dass PDMS bei einer Temperatur von 80 °C 11,5 min benötigt um zu gelieren. Es wurde entsprechend für die Initialisierungsphase der Vulkanisation bei 80 °C eine Zeit von 5 min gewählt, damit die Vernetzung begann, der Gelierpunkt jedoch noch nicht überschritten wurde [19]. Im Anschluss wurde die Vernetzung über den Gelierpunkt bei einer niedrigeren Temperatur (siehe Unterabschnitt 5.4.5) durchgeführt, um interne Spannungen zu vermeiden. Nachdem die Trägerfolie polymerisiert war, konnten die späteren Kontaktstellen ausgestanzt werden. Die entfernten Teile wurden separat bei einer Temperatur von 110 °C für 30 min getempert um verbliebene, nicht vernetzte Oligomere in das Polymernetzwerk einzubinden. Damit sollte eine spätere grenzübergreifende Vernetzung verhindert werden. Nach Replatzierung der ausgestanzten Teile in die Folie wurde deren Oberfläche mit einem Sauerstoffplasma aktiviert. Auch die Plasmaaktivierung war zur Haftungsverbesserung gedacht. Um diese bei den später freizustellenden Kontaktstellen zu vermeiden, wurden die ausgestanzten und getemperten Teile vor dem Aufbringen des Leitermaterials umgedreht. Im nächsten Schritt wurde eine Schablone mit der Elektrodenstruktur auf die Folie gelegt. In diese konnte das Leitermaterial über einen Rakelprozess eingebracht werden. Nach dem Entfernen der Schablone wurde eine abschließende Kapselungsschicht aus dem Trägermaterial auf das bisher unvernetzte Leitermaterial aufgebracht. Daraufhin wurde beides simultan und ohne Initialisierungsphase bei der gleichen Temperatur vernetzt, bei der zuvor die Trägerfolie gebacken wurde. Abschließend konnten die Folie vom Untergrund gelöst, die Kontaktstellen freigestellt und die Strukturen separiert werden [19].

5.2.3 Herstellung des Elektrodenkontakts

Zur Herstellung des Elektrodenkontakts konnten verschiedene Verfahren angewendet werden. Bei Verwendung des Schablonenverfahrens zum Aufbau der Elektrodenstrukturen bestand die Möglichkeit, das Elektrodenmaterial in unvernetztem Zustand direkt in die Trägerfolie einzuarbeiten. Das Glimmer-PDMS-Komposit wurde dabei während des Fertigungsprozesses in die geöffneten Kontaktstellen für den Elektrodenkontakt gerakelt. Mit dem Rakelverfahren wurden Elektrodenscheiben manuell und einzeln hergestellt, um am Schluss des Aufbauprozesses mit dem Leiter verbunden zu werden. Zum Vergleich wurde das En-Block-Verfahren zur Kleinserienfertigung verwendet. Aus den Blöcken wurden Scheiben in den benötigten Dicken geschnitten. Die Elektrodenkontakte wurden daraus ausgestanzt.

Um nach dem Backen Reste unvernetzten Silikons und Silikonöle zu entfernen, wurden die Elektrodenscheiben nachbehandelt. Hierzu wurden sie zunächst in einer 1:1-

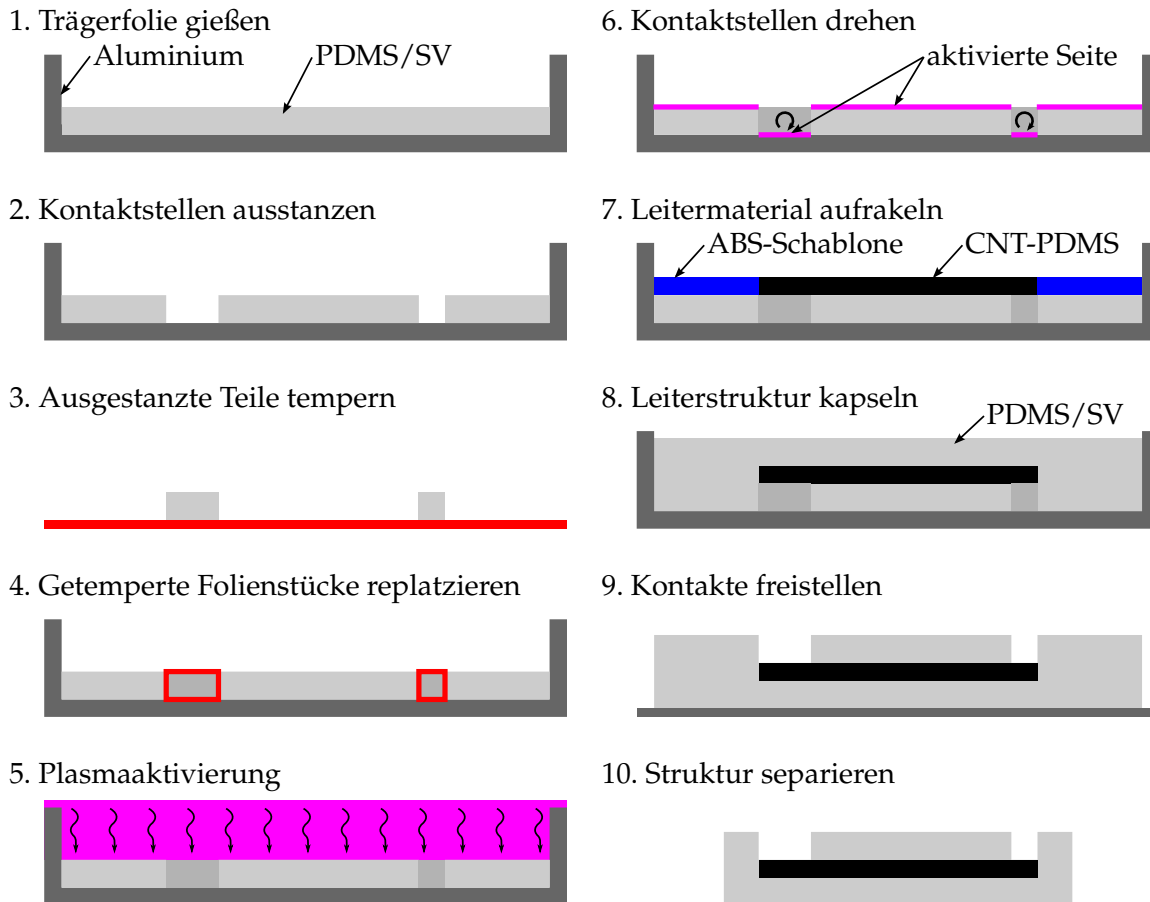


Abbildung 5.5: Schablonen-Verfahren zur softlithographischen Herstellung von PDMS-Elektroden [19][nach 108, S. 44]

Mischung aus deionisiertem Wasser (di-Wasser) und Ethanol für 10 min bis 20 min mit Ultraschall behandelt. Es folgte ein Temperprozess, bei dem die Scheiben mit einer Heizplatte für 45 min auf 110 °C erhitzt wurden.

5.2.4 Verbindungstechnologie

Verbindung von Leiter und Elektrodenkontakt

Das aufeinanderfolgende Rakeln von Elektrodenkontakt und Leitermaterial in bzw. auf das Trägermaterial und deren gemeinsame Vernetzung ermöglichten eine gute mechanische Verbindung (vgl. Tabelle 5.6 in Unterabschnitt 5.4.5).

Zum Kleben der Elektrodenkontakte wurde der Klebstoff direkt auf die Oberfläche des Leitermaterials gestrichen. Beim adaptierten Replica-Molding-Verfahren bildete dieses eine Ebene mit dem Trägermaterial. Im Schablonenverfahren wurden zunächst die Kontaktstellen freigestellt (zuvor ausgestanzte und replatzierte Folienstücke). Anschließend wurde der Kleber in die Vertiefung eingespritzt. Bei beiden Verfahren wurden auch die vorbereiteten Elektrodenkontakte mit dem Klebstoff bestrichen um die vollständige

Benetzung des Klebstoffes auf dem Glimmer-PDMS zu gewährleisten. Anschließend wurden die Teile zusammengepresst, bis der Klebstoff am Rand austrat. Nach der Entfernung des überschüssigen Klebstoffs musste die Klebestelle mindestens sieben Tage trocken.

Kontaktierung mit metallischen Leitern

Der zweikomponentige Epoxid-basierte Silberleitlack wurde bei 80 °C für 30 min gebacken. Es entstand eine feste, aber spröde Verbindung mit guter Leitfähigkeit. Bei mechanischer Belastung brach die Klebestelle schnell. Diese Methode war daher für die Kontaktierung von Teststrukturen jedoch nicht für die finalen Elektroden geeignet.

Zur Verbindung des leitfähigen Polymers mit einem Metall über Löten musste das Polymer zunächst mit einer Metallisierung versehen werden. Sowohl auf CNT-PDMS als auch auf Glimmer-PDMS konnte erfolgreich eine 300 nm dicke Goldschicht aufgedampft werden. Als Haftvermittler wurde eine 10 nm dicke Schicht Titan verwendet. Eine galvanische Beschichtung der zuvor mit Gold bedampften Strukturen gelang nicht. Das Gold bildet anisotrope Schichten (Wildwuchs). Die Beschichtungsparameter konnten nicht erfolgreich angepasst werden.

Über Löten konnte keine Verbindung zwischen den Metallisierungen hergestellt werden, die sowohl elektrisch leitfähig als auch mechanisch stabil war. Die Verwendung eines LötKolbens zerstörte die Goldbeschichtung auf der Oberfläche des Polymers. Auch durch Reflow-Löten konnte keine mechanische Stabilität erreicht werden. Die angelöteten Kabel lösten sich durch geringste mechanische Beanspruchung. Dabei verblieb die Goldschicht am Lot. Die Haftung an der Verbindung zwischen Metallisierung und leitfähigem PDMS war entsprechend nicht ausreichend.

Das mit CNT modifizierte Epoxid-Harz wurde in die für die Kontaktierung vorgesehenen Öffnungen der Trägerfolie gerakelt. Als Übergang zu Metallen wurde ein Kabel in das Harz gesteckt, welches sich beim Vernetzungsprozess fest mit dem Polymer verband. Zur Verbindung mit dem Leiterbahnmaterial wurde dieses auf das unvernetzte Epoxid-Harz gerakelt und zusammen mit diesem bei 110 °C für 4 h gebacken. Die spezifische Leitfähigkeit des leitfähigen Epoxid-Harzes betrug $(0,296 \pm 0,001) \text{ S/m}$. Es konnte jedoch keine leitfähige Verbindung zwischen PDMS und Epoxid hergestellt werden [59].

Zu Testzwecken wurde die Kontaktierung von Proben über Greifklemmen realisiert [49, S. 36 ff.]. Für die Demonstratoren wurden Klemmen mittels Rapid-Prototyping aus ABS erstellt [59]. Der aufzubringende Druck wurde über eine Verschraubung umgesetzt. Dies verursachte Spannungen und Risse im ABS-Gehäuse. Zudem war der elektrische Kontakt druckabhängig. Daher wurde die mechanische Kontaktierung nicht weiter verfolgt.

Das leitfähige Silikonklebeband wurde zunächst auf das leitfähige PDMS geklebt, bevor beides anschließend mit dem starren Kontaktpad verbunden wurde. Dadurch konnte

sich das Klebeband der unebenen Struktur des Polymers anpassen [49, S. 37]. Der leitfähige Silikonkleber wurde sowohl einseitig [49, S. 37 f.][59, S. 25] als auch beidseitig aufgetragen. Er wurde dabei mit einem Dispenser auf die zu verklebende Oberfläche aufgetragen und mit einem Spatel zu einer dünnen Schicht gestrichen. Nach dem Verbinden der Teile wurde überschüssiger Kleber ausgestrichen und entfernt. Einseitiges Auftragen verursachte Blasenbildung zwischen dem Kleber und dem nicht bestrichenen Material, weshalb diese Methode nicht weiter verfolgt wurde. Durch beidseitiges Auftragen konnte eine dünne Schicht homogener Dicke erreicht werden.

5.3 Design

Für die Untersuchungen der Materialien und Elektrodenstrukturen wurden Teststrukturen und Demonstratoren aufgebaut. Die zur Charakterisierung verwendeten Verfahren sind im Kapitel 4 beschrieben.

5.3.1 Teststrukturen

Die im Folgenden vorgestellten Teststrukturen dienten der Evaluierung der jeweils angegebenen Parameter.

Verarbeitbarkeit

Die hergestellten Materialien wurden hinsichtlich ihrer Verarbeitung im Replica-Molding-Verfahren untersucht. Dafür wurden Silikonscheiben mit dünnen Kanälen hergestellt. In diese konnten die Komposite eingebracht werden. Zur Untersuchung der Verarbeitbarkeit der Materialien im Schablonenverfahren wurden gefräste Schablonen verwendet. Ihre Gestaltung entsprach bipolaren Elektroden wie sie in Abbildung 5.11, B in Unterabschnitt 5.3.2 dargestellt sind. Die Dicke betrug 0,5 mm.

Homogenität und absoluter Widerstand

Im Rahmen der Untersuchung der Homogenität und von deren Einfluss auf den absoluten Leiterbahnwiderstand wurden Streifen aus CNT-PDMS hergestellt. Über Rapid-Prototyping wurde dafür eine Form aus ABS-Kunststoff gedruckt. In diese wurde leitfähiges PDMS gerakelt. Es entstand eine Scheibe mit einer Dicke von $d = (0,7 \pm 0,1)$ mm und einer Länge von $L = 180$ cm. Diese wurde in unterschiedlich breite Streifen geschnitten und an den Enden mit Silberleitlack kontaktiert. Jeweils zwei Kontaktstellen pro Ende erlaubten die Messung des elektrischen Widerstands über die Vier-Punkt-Methode. Der Abstand der inneren beiden Kontaktstellen betrug $l = 16,3$ cm. Die Streifen wurden sowohl thermographisch als auch elektrisch untersucht.

Spezifischer Widerstand

Zur Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstands der Komposite wurde das Material in Behälter mit den Abmessungen 15 mm x 75 mm (Breite x Länge) eingefüllt. Die Füllhöhe wurde nach dem Vernetzen vermessen, um den Probenquerschnitt berechnen zu können.

Widerstand bei Dehnung

Die Teststrukturen für die Bestimmung der Dehnungsabhängigkeit des Widerstands wurden in Anlehnung an die DIN 53504 [28] in Form von S2-Schulterstäben hergestellt. Zur Verwendung mit dem Widerstand-Dehnungs-Messplatz wurden die Enden um eine Kontaktierungsmöglichkeit erweitert (siehe Abbildung 5.6).

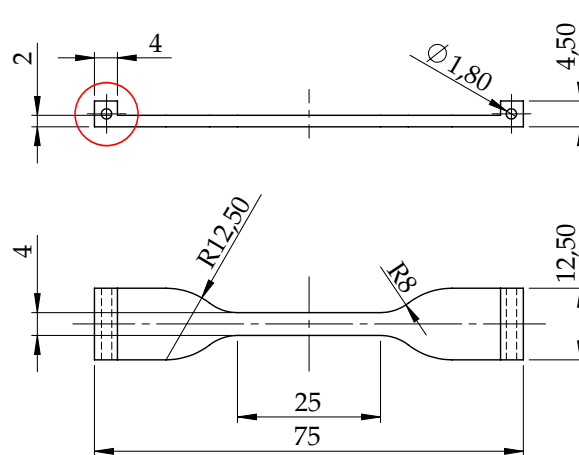


Abbildung 5.6: Technische Zeichnung einer Teststruktur zur Dehnungsmessung mit Kontaktierungserweiterung (roter Kreis) zur gleichzeitigen elektrischen Charakterisierung, konstruiert nach DIN 53504 [28], Schulterstab S2; Maße in Millimetern [46, S. 21]

Impedanzspektroskopie

Für die Impedanzspektroskopie wurden Fingerstrukturen hergestellt (Abbildung 5.7). Die Finger wurden zweimal gekürzt, um die Parameter Länge und Elektrodengröße zu variieren. Die Elektrodengröße betrug ungekürzt $A_0 = (3,15 \pm 0,37) \text{ mm}^2$ für das Glimmer-Material und $A_0 = (3,39 \pm 0,55) \text{ mm}^2$ für das CNT-Material. Der erste Schnitt verkleinerte die Oberfläche bei gleichzeitiger Verkürzung des Fingers. Zur Entkopplung der Änderungen wurde eine zweite Kürzung des Fingers vorgenommen, welche die Fingerlänge ohne Änderung der Fläche variierte (Glimmer-Material: $A_1 = (0,73 \pm 0,14) \text{ mm}^2$, $A_2 = (0,76 \pm 0,11) \text{ mm}^2$; CNT-Material: $A_1 = (0,71 \pm 0,10) \text{ mm}^2$, $A_2 = (0,72 \pm 0,10) \text{ mm}^2$).

Herstellung des Elektrodenkontakts

Im Rahmen des Vergleichs verschiedener Herstellungsverfahren für den Elektroden-

der Zugversuche berücksichtigt.

Zur Evaluierung der Haftung von Beschichtungen über Gitterschnitttests wurden Proben einer Mindestbreite und -länge von 1,5 cm hergestellt. Diese wurden mit der auf Haftung zu untersuchenden Substanz beschichtet.

Kontaktierung

Zum Vergleich der elektrischen Eigenschaften der Kontaktvermittler wurden Proben mit den Abmessungen (Breite x Länge x Dicke) 1 cm x 4,8 cm x 0,1 cm hergestellt [49, S. 36 ff.]. Diese wurden an den Enden beidseitig mit Kupferplättchen (1 cm x 1,5 cm) kontaktiert. An dieses wiederum war ein Draht angelötet. Die Lötstelle befand sich auf dem 0,5 cm breiten Bereich, der seitlich über die Polymerstreifen hinausragte.

Zur Optimierung des Kontakts über Oberflächenbehandlung wurden Teststrukturen in Form und Größe der Oberflächenelektroden (Abbildung 5.9 D) verwendet. Diese wurden wie die Demonstratoren aufgebaut, jedoch nicht gekapselt. Auch wurde die Kontaktierung nicht auf der Seite der ersten Trägerfolie durch die geöffneten Kontaktstellen vorgenommen sondern auf der nicht gekapselten Rückseite [108, S. 22 f.]. Die Größe der Kontaktstelle betrug 1 cm x 1 cm.

In-Vitro-Zelltests

Für die Untersuchung der Zytotoxizität wurden Materialproben aller Komponenten hergestellt. Als Gesamtsystem diente eine miniaturisierte Elektrode. Diese musste zum Test senkrecht zur Leiterbahn durchschnitten werden, um in die Untersuchungsbehälter zu passen.

Als Teststrukturen für die Besiedelung mit Kardiomyozyten wurden miniaturisierte PDMS-Elektroden aufgebaut. Mit Scheiben der Trägerfolie und einem medizinischen Silikonkleber (MED-1000) der Firma Nusil wurde ein zweigeteiltes Bassin um die Elektrodenkontakte konstruiert. Eine weitere Elektrode wurde in eine Seitenwand des Bassins integriert (siehe Abbildung 5.8).

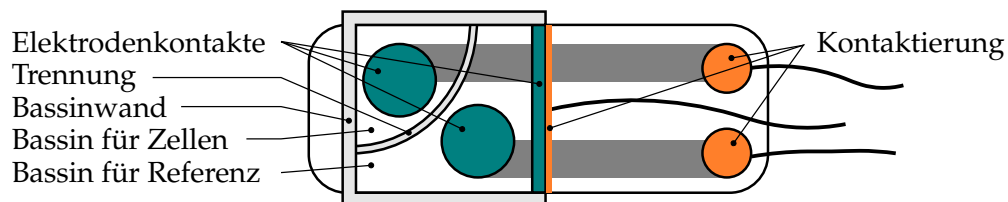


Abbildung 5.8: Skizze einer miniaturisierten PDMS-Elektrode mit Aufbau zur Besiedelung mit Kardiomyozyten; Höhe Bassinwand: 5 mm, Höhe Trennung: 2 mm

5.3.2 Demonstratoren

Die hergestellten Demonstratoren unterschieden sich in der Größe der Elektrodenfläche, der Form und Dicke der Leiterbahn sowie der Art der Kontaktierung. Es wurden monopolare und bipolare Designs umgesetzt.

Makroskopische Elektroden

In Abbildung 5.9 sind vier Designs für makroskopische Elektroden dargestellt. Für die Verwendung im adaptierten Replica-Molding-Verfahren waren die linken beiden (A und B) als Positivstruktur zur Abformung mit dem Trägermaterial konzipiert. Die rechten beiden Strukturen (C und D) wurden als Schablonen gestaltet.

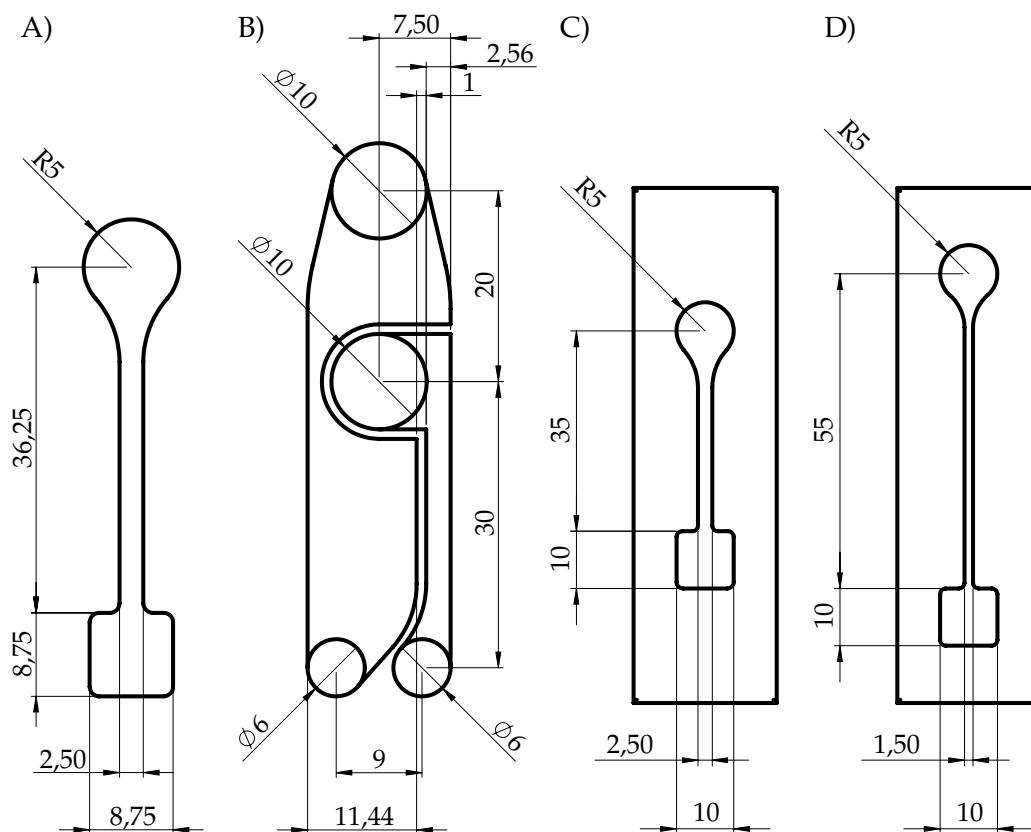


Abbildung 5.9: Technische Zeichnungen makroskopischer Elektrodendesigns; als monopolar (A) und bipolares (B) Positiv zur Abformung im adaptierten Replica-Molding-Verfahren sowie als monopolare Schablonen mit unterschiedlicher Leitergeometrie (C, D) [59, S. 40 & 55][108, S. 42]; Maße in Millimetern

In Abbildung 5.10 sind beispielhaft Demonstratoren dieser beiden Herstellungsmethoden dargestellt. Links ist eine über eine Klemme kontaktierte Elektrode zu sehen, die mit dem adaptierten Replica-Molding-Verfahren gefertigt wurde. Das zugehörige Design entspricht dem in Abbildung 5.9 A gezeigten. Rechts in Abbildung 5.10 ist der

finale makroskopische Demonstrator abgebildet. Er wurde unter Verwendung der in Abbildung 5.9 D dargestellten Schablone hergestellt.

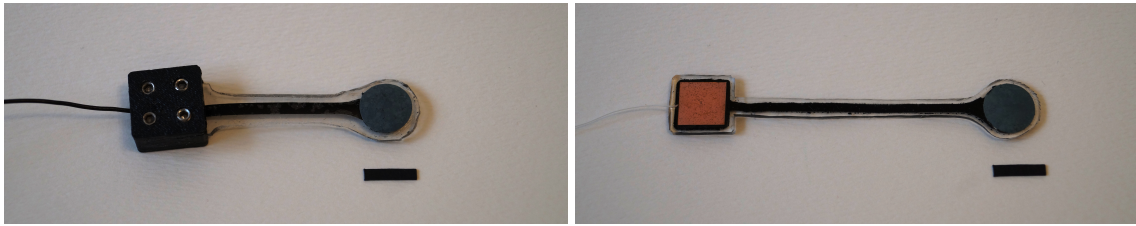


Abbildung 5.10: Makroskopische, monopolare PDMS-Elektroden; Links: entsprechend Abbildung 5.9 A mit Klemmkontaktierung, Rechts: entsprechend Abbildung 5.9 D mit Klebekontaktierung; Maßstab 1 cm [18][19]

Miniaturisierte Elektroden

Abbildung 5.11 A zeigt die Positivvorlage einer bipolaren Elektrodenstruktur mit miniaturisierten Elektrodenkontakten und Kontaktierungsstellen. B und C zeigen Schablonen zur Herstellung von bipolaren Demonstratoren mit kurzen Leiterbahnen.

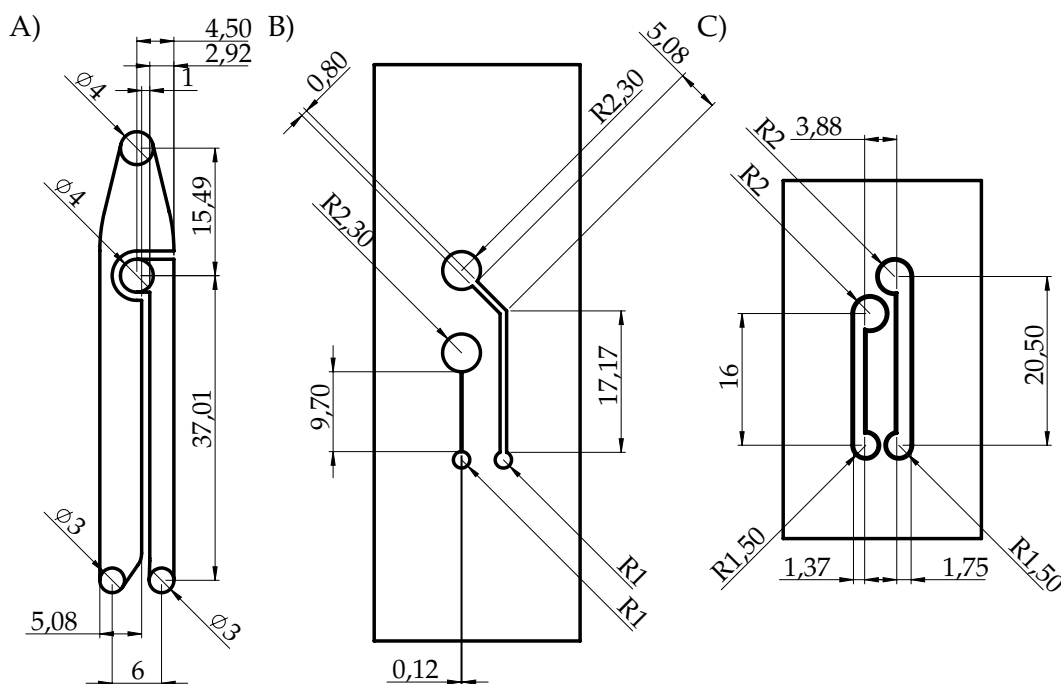


Abbildung 5.11: Technische Zeichnungen miniaturisierter, bipolarer Elektrodendesigns; als Positiv zur Abformung im adaptierten Replica-Molding-Verfahren (A) sowie als Schablonen mit unterschiedlicher Leitergeometrie (B, C [19]); Maße in Millimetern

Der in Abbildung 5.12 links gezeigte Demonstrator wurde über das adaptierte Replica-Molding-Verfahren mit der in Abbildung 5.11 A dargestellten Vorlage hergestellt. Er wurde mit einer Gold-beschichteten PI-Folie kontaktiert. Als Kontaktvermittler diente

leitfähiger Silikonkleber. Ein angelöteter Mikrostecker ermöglichte den Übergang zu weiterführenden Kabeln. Der Demonstrator in Abbildung 5.12 rechts wurde mit der in Abbildung 5.11 C dargestellten Schablone [19] hergestellt. Die Dicke der Leiterbahn konnte aufgrund der Schicht-Auflösung des 3D-Druckers 0,3 mm nicht unterschreiten.

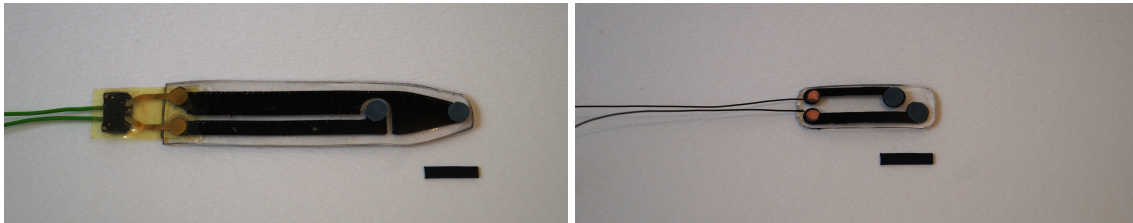


Abbildung 5.12: Miniaturisierte, bipolare PDMS-Elektroden; Links: entsprechend Abbildung 5.11 A mit Klebekontaktierung über eine mit Gold beschichtete PI-Folie, Rechts: entsprechend Abbildung 5.11 C mit Klebekontaktierung über Kupfer-LCP-Plättchen; Maßstab 1 cm [18][19]

5.4 Charakterisierung

Die folgenden Ausführungen stellen die Ergebnisse der Charakterisierung von Materialien und Elektrodenstrukturen vor. Begleitend werden Entscheidungen zur Materialzusammensetzung und zum finalen Herstellungsprozess genannt.

5.4.1 Verarbeitbarkeit

Trägermaterial

Für miniaturisierte Strukturen eignete sich der Gieß-Prozess besser als ein Aufschleudern, da hierbei die Bildung von Luftblasen zwischen den Strukturen vermieden werden konnte. Auch zur Herstellung makroskopisch strukturierter Trägerfolien wurde die flüssige Polymermischung in eine Form gegossen. Auf dem Boden dieser Form war ein Negativ der in der Folie gewünschten Struktur aufgebracht. Glatte Folien konnten sowohl über Guss als auch über Schleudern hergestellt werden. Dünne und kleine Folien waren leicht über einen Schleuderprozess herzustellen. Dicke und große Folien mussten gegossen werden, da mit dem Spincoater nur Folien bis 10 cm Kantenlänge hergestellt werden konnten.

Um Luftblasen in der Trägerfolie zu verhindern wurde das Material vor der Vernetzung entgast. Dies dauerte bei einem Unterdruck von $-0,96$ bar zwischen 30 min und 40 min. Die zur Kapselung auf das unvernetzte Leitermaterial aufgebrachte zweite Schicht des Trägermaterials konnte nicht entgast werden. Das Leitermaterial war zu hochviskos um fließfähig zu sein. Dadurch wurden nach der Entgasung der Kapselungsschicht entstandene Hohlräume durch die Belüftung mit dem Trägermaterial gefüllt. Teilweise kam es hierbei zur Kapselung der Elektrodenkontakte.

Entscheidung: Verarbeitung Trägermaterial

- Folienherstellung über Gießen
- Entgasen der ersten aber nicht der zweiten Schicht

CNT-PDMS

Bei der Verarbeitung des CNT-PDMS-Komposits mit dem En-Block-Verfahren wurde die Masse durch den applizierten Druck zwischen Stempel und Form herausgedrückt. Ein geringerer Druck resultierte darin, dass der erhaltene Block zu weich war, um im Anschluss geschnitten zu werden. Mit einem Füllstoffanteil von $c_{CNT} = 15\%$ betrug seine Härte (Shore A) $40,8 \pm 4,0$.

Beim Einbringen des CNT-PDMS-Komposits in flexible Negativstrukturen konnte an den gestanzten Öffnungen ein Unterdrücken des Materials unter die Trägerfolie vermieden werden [59, S. 42]. Die Schablonen mussten eine glatte Oberfläche besitzen und sich in Richtung der Trägerfolie leicht öffnen. Dies erleichterte ihr Abziehen nach dem Rakeln. Die Verarbeitbarkeit verschiedener CNT-Komposite im Rakelprozess ist in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Abhängig von der Charge der erworbenen CNT kam es zu Variationen der Viskosität des unvernetzten Komposits. Die Konzentration von 7 % gewährleistet einen gewissen Ausgleich zu rohstoffbedingten Schwankungen der Verarbeitbarkeit.

Entscheidung: Verarbeitung und Zusammensetzung CNT-PDMS

- Rakeln im Replica-Molding- und Schablonenverfahren
- 7 % CNT in PDMS/SV

Glimmer-PDMS

Beim Einbringen des Komposits in Öffnungen der Trägerfolie kam es durch das weiche Trägermaterial und den benötigten Druck häufig vor, dass sich die Trägerfolie von der Grundplatte löste und sich das Elektrodenkontaktmaterial darunter drückte. Bei geringerem Druck war die Adhäsion an der Grundplatte zu gering, sodass das Material an der Rakel haften blieb. Das Verfahren wurde daher für die finale Elektrodenproduktion nicht verwendet.

Das Einbringen in die Negativstrukturen zur Verwendung des Materials als Leiter gelang nicht. Der benötigte Druck konnte nicht aufgebracht werden ohne die Strukturen stark zu verformen. Rakeln in feste Schablonen auf flexiblem Untergrund war ebenfalls nicht möglich. Durch den aufzuwendenden Druck verzog sich der Träger oder die Schablone verschob sich. Das Glimmer-Material war damit für die Herstellung von Leiterbahnen nicht geeignet.

Tabelle 5.4: Verarbeitbarkeit (++: sehr gut, +: gut, 0: normal, -: schlecht, --: sehr schlecht) von CNT-PDMS-Kompositen mit verschiedenen Füllstoffkonzentrationen

Material	Verarbeitbarkeit (++, +, 0, -, --)	
PDMS/SV + 4,99 % CNT	–	
PDMS/SV + 6,03 % CNT	+	
PDMS/SV + 7,00 % CNT	++	[59, S. 43]
PDMS/SV + 7,25 % CNT	+	[59, S. 43]
PDMS/SV + 7,46 % CNT	--	[59, S. 43]
PDMS/SV + 8,00 % CNT	--	[59, S. 43]
PDMS/SV + 10,07 % CNT	--	
PDMS/SV + 15,00 % CNT	--	

Die Herstellung einzelner Elektrodenscheiben war mit dem Rakelverfahren jedoch möglich. Durch die pastöse Konsistenz des mit Glimmerpartikeln gefüllten PDMS war dabei ein hoher Druck nötig.

Die Verarbeitung des Materials im En-Block-Verfahren führte zu einem Block der Härte (Shore A) $70,7 \pm 0,6$. Dies war ausreichend fest zum Schneiden des Blocks in Scheiben.

Entscheidung: Verarbeitung Glimmer-PDMS

- Rakel- und En-Block-Verfahren \Rightarrow Material muss geklebt werden

Entscheidung: Material für Leiter

- CNT-PDMS

5.4.2 Homogenität

Raster-Elektronen-Mikroskopie

Bei REM-Aufnahmen des Leitermaterials waren nur einzelne CNT oder CNT-Agglomerate zu erkennen, die durch die Oberfläche stachen (siehe Abbildung 5.13, links). Diese Methode war daher nicht geeignet die CNT-Dispersion zu untersuchen. Die Einbindung der Glimmer-Mikropartikel in Polymermatrix konnte hingegen visualisiert werden. Die Agglomeration einzelner plättchenartiger Partikeln und deren Orientierung war sichtbar (siehe Abbildung 5.13, rechts).

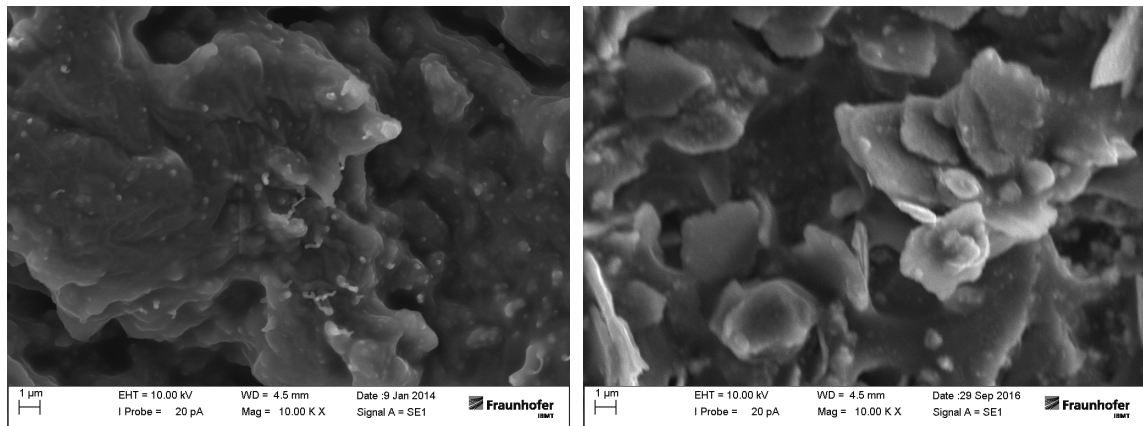


Abbildung 5.13: REM-Aufnahmen des CNT-PDMS-Komposits (links) und des Glimmer-PDMS-Komposits (rechts), 10000-fache Vergrößerung zur Visualisierung der eingebrachten Partikel (Helligkeit +40 %, Kontrast +20 %): CNT-Agglomerate als helle Punkte (links) und Glimmer-Partikel in verschiedenen Orientierungen (rechts) eingeschlossen in PDMS-Oberfläche

Raman-Mikroskopie

Zur Evaluation der Homogenität des CNT-Materials im mikroskopischen Bereich wurden Querschnitte einzelner Leiterbahnen angefertigt und mittels konfokaler Raman-Mikroskopie untersucht. Die über Integration der Spektren erhaltenen Darstellungen sind in Abbildung 5.14 dargestellt. Dazu wurden Signale der CNT in Rot (Integrationsintervall: 568 nm bis 582 nm bzw. Wellennummern: $1223,2\text{ cm}^{-1}$ bis $1646,7\text{ cm}^{-1}$, Integrationszeit: 0,6 s) mit korrespondierenden PDMS-Signalen in Grün (624 nm bis 633 nm bzw. $2803,2\text{ cm}^{-1}$ bis $3031,1\text{ cm}^{-1}$ über 0,6 s) überlagert. Die zugehörigen Korrelationsgraphen sind jeweils rechts neben den Aufnahmen dargestellt.

Im Inneren des Komposits waren Ansammlungen von PDMS zu erkennen. In den Randbereichen war die Dispersion homogen. Die Korrelationsgraphen zeigen die Intensitäten aller Pixel im Bild. Die Punktwolken bei geringen Intensitäten sind dem probenfreien Bildbereich zuzuordnen.

Die Homogenität des Glimmer-Materials wurde an Elektrodenkontakten untersucht, die unter verschiedenen Drücken hergestellt wurden. Die Raman-mikroskopischen Aufnahmen (690 nm bis 695 nm bzw. $4336,1\text{ cm}^{-1}$ bis $4440,4\text{ cm}^{-1}$ über 1 s) werden in Abbildung 5.15 verglichen. Dargestellt sind die einzelnen Raman-integrierten Signale der Glimmer-Partikel. Zur Erfassung der globalen Homogenität wurden sowohl am Rand als auch im Zentrum der Proben Aufnahmen gemacht. Bei einem Druck von 110 kg/cm^2 konnte die größte globale Homogenität erzielt werden. Lokal waren hier Agglomerate des Füllstoffs in der Größenordnung von $10\text{ }\mu\text{m}$ bis $30\text{ }\mu\text{m}$ zu verzeichnen. Bei niedrigeren Drücken variierte die räumliche Ausdehnung der Signale deutlich stärker. So traten im Zentralbereich der mit 55 kg/cm^2 hergestellten Proben Agglomerate mit einer Ausdehnung von bis zu $75\text{ }\mu\text{m}$ auf, wohingegen die Agglomerate im Randbereich derselben Probe eine Größe von $10\text{ }\mu\text{m}$ bis $25\text{ }\mu\text{m}$ hatten.

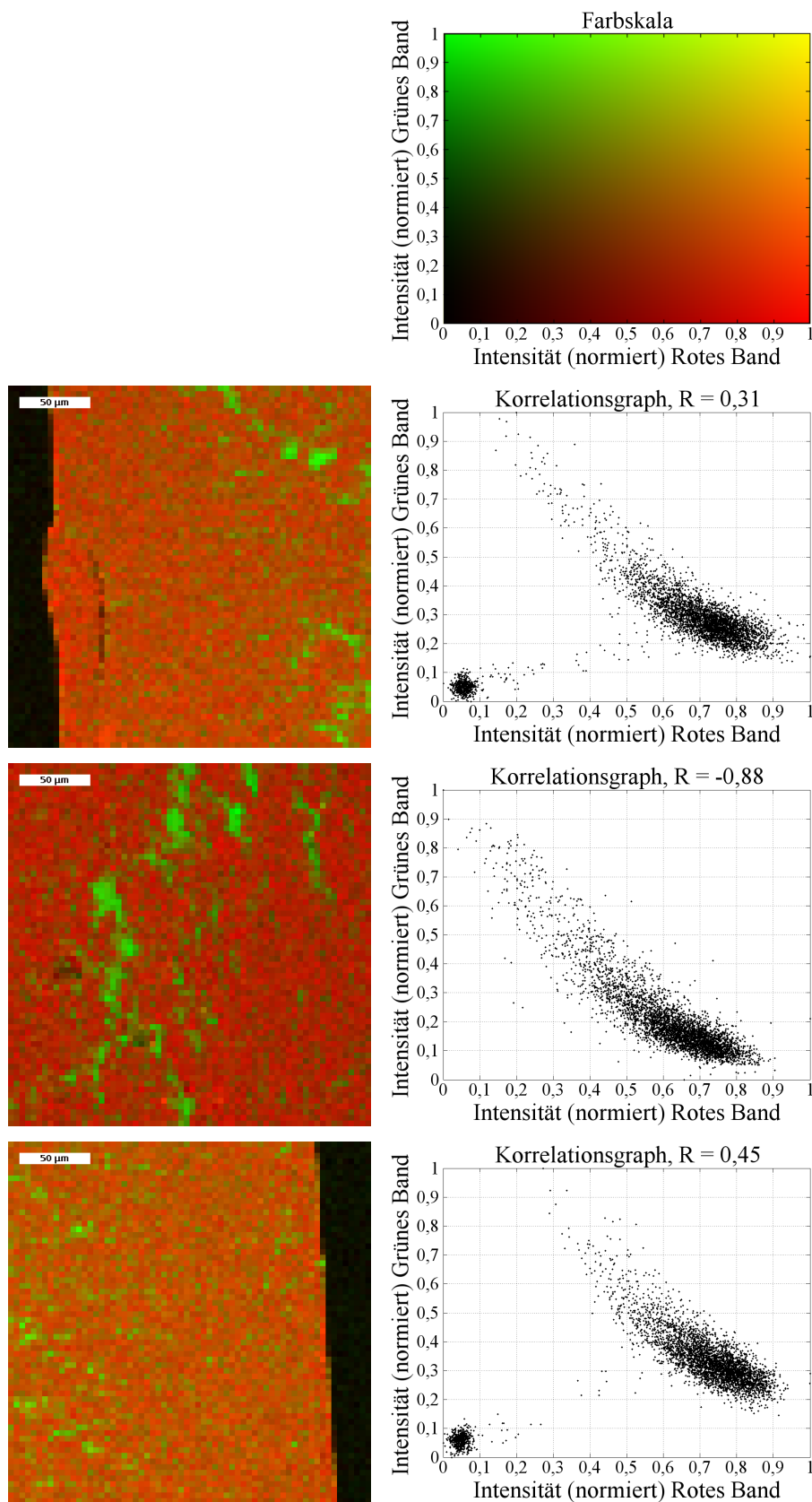


Abbildung 5.14: Raman-Mikroskopie-Aufnahmen (links) und Korrelations-Graphen (rechts) von Querschnitten hergestellter Leiterbahnen aus CNT-PDMS bei einer Integrationszeit von 0,6 s; Rot: Signal der CNT (Integration: $1223,2\text{ cm}^{-1}$ bis $1646,7\text{ cm}^{-1}$), Grün: Signal des PDMS-Gerüsts (Integration: $2803,2\text{ cm}^{-1}$ bis $3031,1\text{ cm}^{-1}$); Oben: Randbereich, Mitte: zentraler Bereich, Unten: Randbereich, lokale Agglomeration von PDMS bei sonst homogener Partikelverteilung; Maßstabsbalken: $50\text{ }\mu\text{m}$ [18]

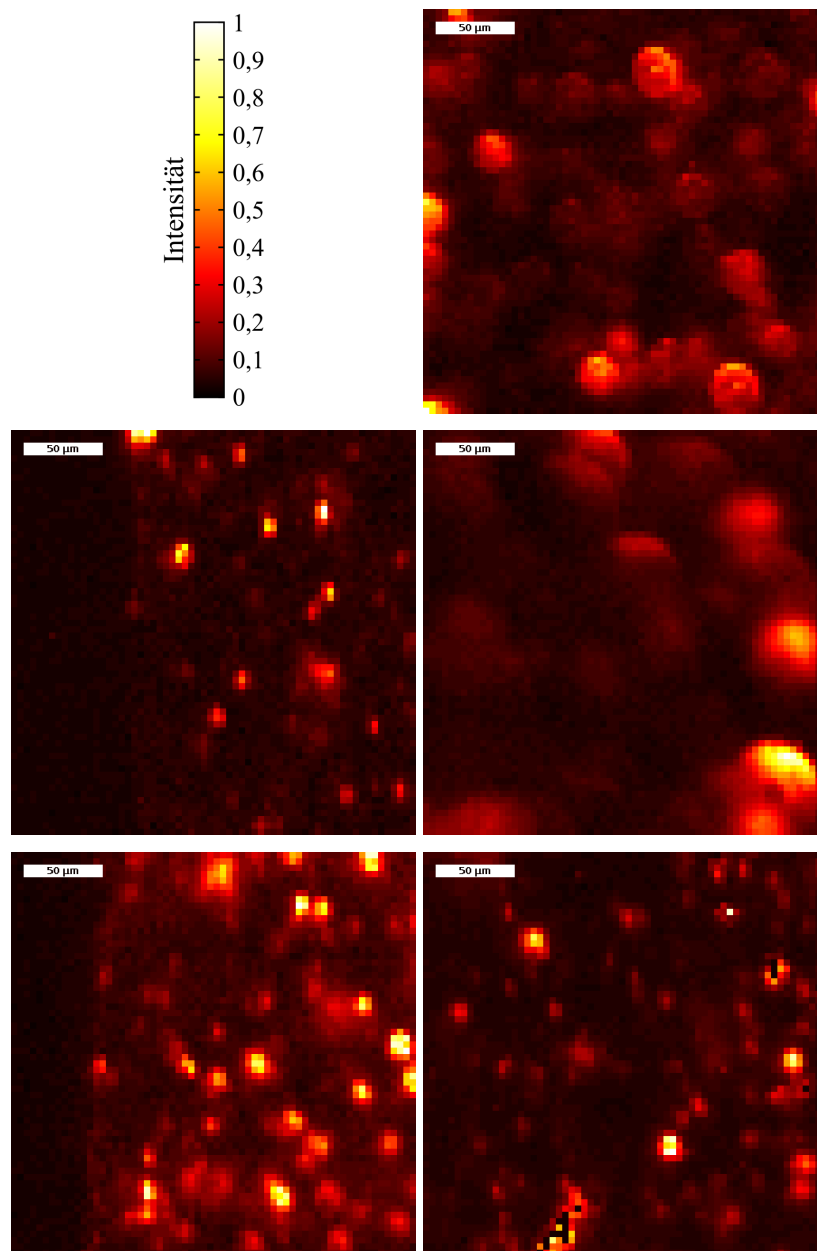


Abbildung 5.15: Raman-Mikroskopie-Aufnahmen von Querschnitten hergestellter Elektrodenkontakte, je Pixel Intensität des Raman-Peaks bei im Intervall von $4336,1 \text{ cm}^{-1}$ bis $4440,4 \text{ cm}^{-1}$ bei einer Integrationszeit von 1 s; Links: Randbereich, Rechts: zentraler Bereich; Oben: Druck über Verschrauben mit Akkuschauber (Drehmomentsicherung 17), Mitte: Druck 55 kg/cm^2 (1 t), Unten: Druck 110 kg/cm^2 (2 t), bei hohem Druck ähnliche Partikelgröße im Rand- und Zentralbereich bei homogener Verteilung gegenüber unterschiedlicher Partikelgröße bei geringem Druck; Maßstabsbalken: 50 µm

Thermographie

Über die Thermographie konnten lediglich makroskopische Inhomogenitäten (Luftblasen oder Dickeunterschiede) im Leitermaterial sichtbar gemacht werden. Diese äußerten sich in lokalen Unterschieden in der Temperatur. In den Abbildungen 5.16 und 5.17 sind vergleichende Momentaufnahmen einer Teststruktur abgebildet. Zum besseren Vergleich wurde bei beiden Bildern die gleiche thermographische Farbskala verwendet. Es ist zu erkennen, dass die Probe sich ungleichmäßig erwärmt. Im Hintergrund der vergrößerten Aufnahme ist die metallene Auflage zu sehen. Durch die schlechten Abstrahlungseigenschaften erscheint dieser Bereich zu Beginn der Messung kälter als die Probe (Probe auf Raumtemperatur).

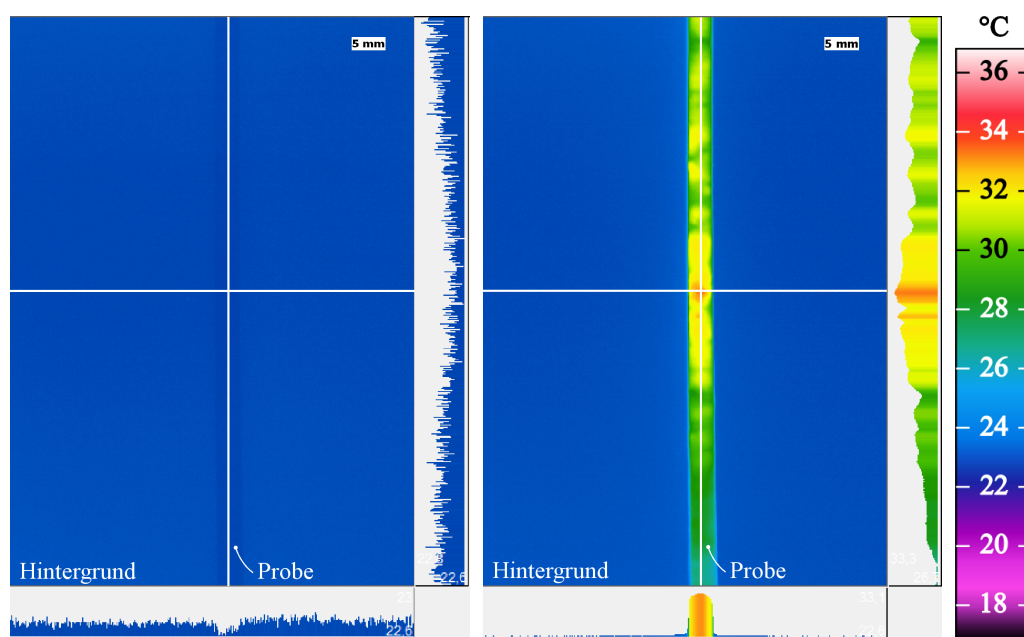


Abbildung 5.16: Thermographische Momentaufnahmen während dem Erhitzen einer Probe aus CNT-PDMS (frei hängend, mit 50 mm-Objektiv und CloseUp-Linse): Links: vor Erwärmung, Probe und Hintergrund auf Raumtemperatur; Rechts: während Erwärmung, ungleichmäßige Erwärmung der Probe; ganz rechts im Bild Thermographische Farbskala, direkt neben und unter den Bildern Profile der Temperaturverteilung (gekennzeichnet durch weiße Linien, normiert auf Maximalwert), Maßstabsbalken 5 mm

5.4.3 Elektrische Eigenschaften

Impedanzspektroskopie

Die gemittelten Impedanzspektren von ungekürzten Fingerstrukturen der beiden Materialien sind in Abbildung 5.18 dargestellt.

Das CNT-PDMS-Komposit besaß einen niedrigeren elektrischen Volumen-Widerstand als das auf Glimmer-Partikeln basierende Material. Dies ist an den Impedanzen im

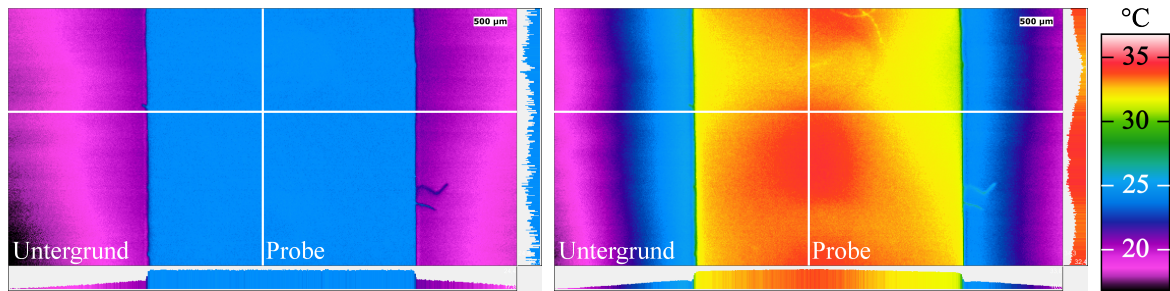


Abbildung 5.17: Thermographische Momentaufnahmen während dem Erhitzen einer Probe aus CNT-PDMS (aufliegend, mit Mikroskopobjektiv): Links: vor Erwärmung, Untergrund erscheint wegen schlechter Abstrahlung kälter als Probe; Rechts: während Erwärmung, Probe erwärmt sich ungleichmäßig und gibt Wärme an Metall-Untergrund ab, Metall leitet Wärme ab und wird nur lokal um die Probe wärmer; direkt neben und unter den Bildern Profile der Temperaturverteilung (gekennzeichnet durch weiße Linien, normiert auf Maximalwert), Maßstabsbalken 500 µm

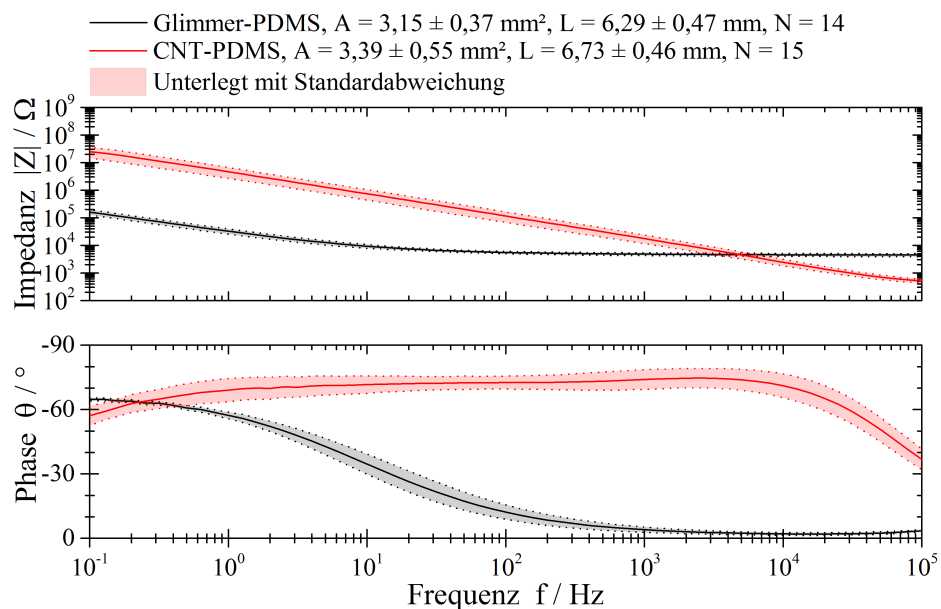


Abbildung 5.18: Impedanzspektren (Bode-Diagramm) des CNT-PDMS-Komposits und Glimmer-PDMS-Komposits als Elektrodenmaterial in NaCl

hochfrequenten Bereich des Spektrums zu erkennen. Es wies jedoch ein sehr kapazitives Verhalten auf, wie an der stark negativen Phasenverschiebung deutlich wird. Das Glimmer-PDMS-Komposit besaß ebenfalls einen kapazitiven Anteil. Dieser beeinflusste die Impedanz jedoch erst bei niedrigeren Frequenzen. In einem weiten Frequenzbereich von 10^1 Hz bis 10^5 Hz weist der Betrag der Impedanz des Glimmer-Materials eine nahezu frequenzunabhängige Größe auf. Für Elektrodenkontakte, deren Durchmesser 3 mm überstieg, wurde das CNT-PDMS-Komposit aufgrund der höheren Impedanz im Vergleich zum Glimmer-Material nicht weiter betrachtet.

Die Impedanzspektren von Elektroden mit kleinerer Oberfläche (CNT-PDMS:

$(0,71 \pm 0,10) \text{ mm}^2$, Glimmer-PDMS: $(0,76 \pm 0,11) \text{ mm}^2$) waren sowohl für das Glimmer-PDMS- als auch für das CNT-PDMS-Komposit von kapazitivem Verhalten geprägt. Eine Beschichtung mit PEDOT:PSS brachte hier für beide Materialien eine deutliche Senkung des kapazitiven Anteils (siehe Abbildungen 5.19 und 5.20).

Entscheidung: Material für Elektrodenkontakt

- Glimmer-PDMS oder PEDOT:PSS

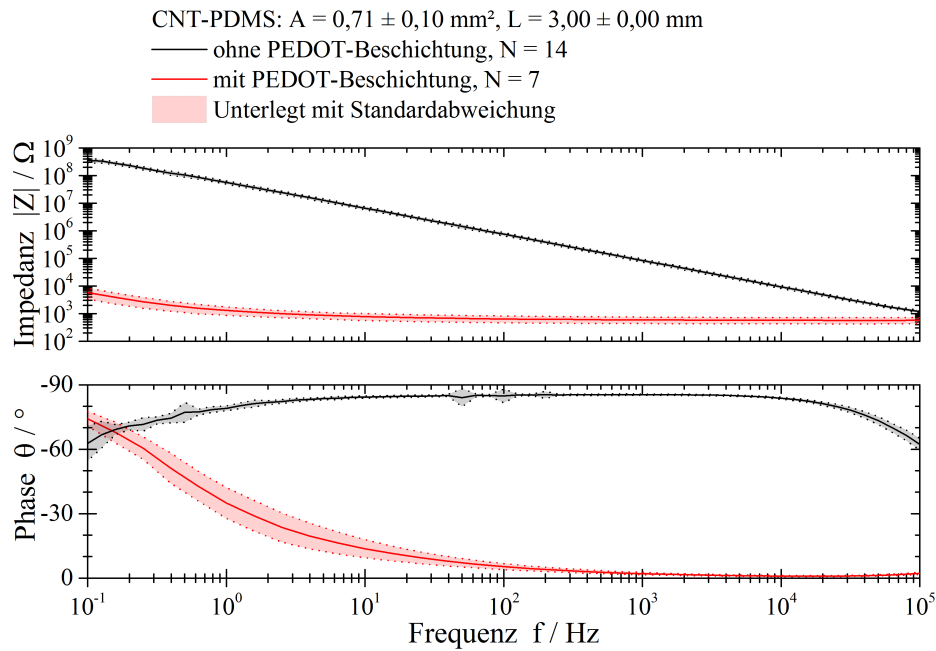


Abbildung 5.19: Einfluss einer Beschichtung mit PEDOT:PSS auf die Übergangsimpedanz von CNT-PDMS-Elektroden, Bode-Diagramm der Übergangsimpedanz zu NaCl

Spezifische Leitfähigkeit

Der spezifische Widerstand des CNT-PDMS-Komposits wurde im Bereich der optimalen Partikelkonzentration (vgl. Unterabschnitt 5.4.1) bestimmt (siehe Abbildung 5.21). Für die gewählte CNT-Konzentration von 7,0 % wurde ein Wert von $(31,5 \pm 0,9) \text{ S/m}$ gemessen.

Zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit nach dem Rakelprozess wurde mit einer Partikelkonzentration von $c_{\text{CNT}} = 7,4 \%$ gearbeitet. Die Darstellung der gemessenen Widerstände wurde derart gewählt, dass über lineare Regression der spezifische Widerstand ermittelt werden konnte (siehe Abbildung 5.22). Die spezifische Leitfähigkeit γ

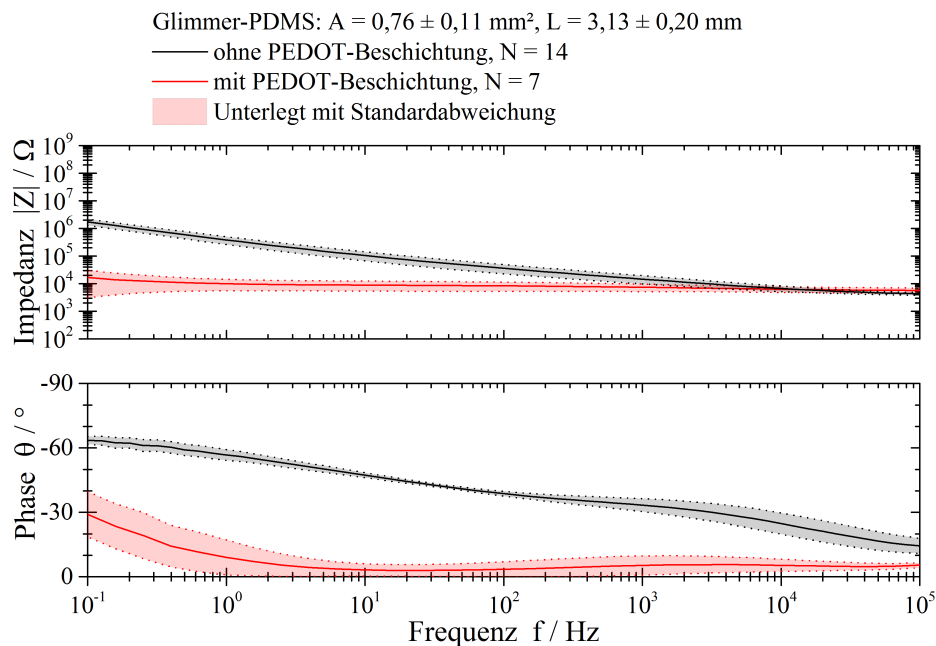


Abbildung 5.20: Einfluss einer Beschichtung mit PEDOT:PSS auf die Übergangsimpedanz von Glimmer-PDMS-Elektroden, Bode-Diagramm der Übergangsimpedanz zu NaCl

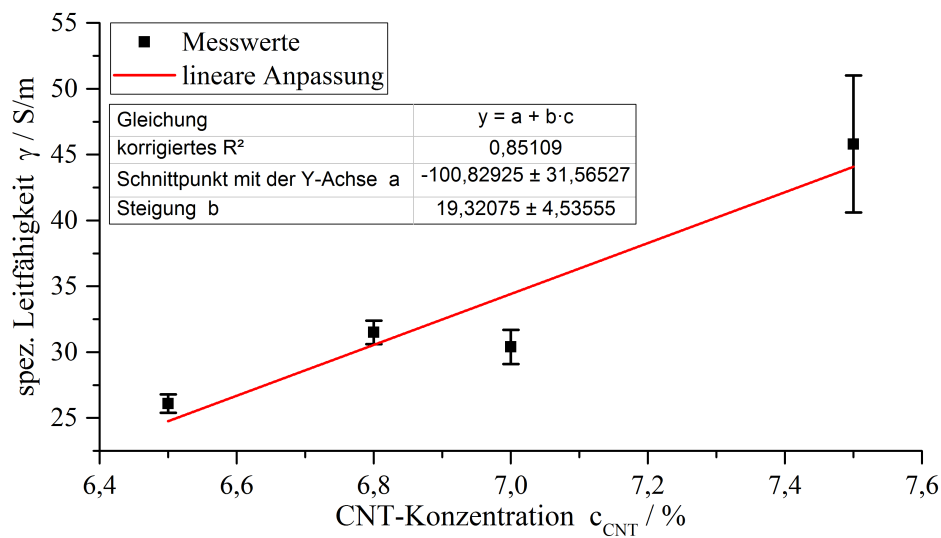


Abbildung 5.21: Spezifischer Widerstand des CNT-PDMS-Komposits im Bereich der optimalen Füllstoffkonzentration, in erster Näherung lineare Anpassung (rot) [18]

ergibt sich dabei als Proportionalitätsfaktor zwischen dem Produkt des Leitwerts G mit der Länge l und der Querschnittsfläche A :

$$G \cdot l = \gamma \cdot A. \quad (5.1)$$

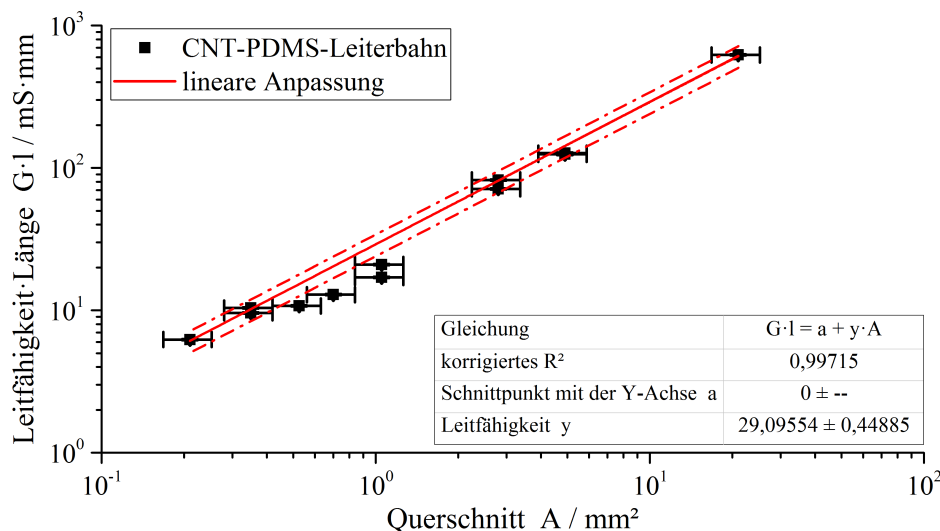


Abbildung 5.22: Widerstand multipliziert mit der Länge von Leiter-Proben gleicher Dicke jedoch unterschiedlicher Breite, lineare Anpassung (rot), Ungewissheit der Regressionsgerade dargestellt über Strich-Punkt-Linien, Anstieg ergibt spezifische Leitfähigkeit γ

Es ergab sich eine effektive spezifische Leitfähigkeit nach Rakeln von $\gamma = 29,1 \text{ S/m}$. Dies entspricht einer 31 %igen Verringerung gegenüber dem entsprechenden Wert in Abbildung 5.21 ($42,1 \text{ S/m}$).

Mittels des adaptierten Replica-Molding-Verfahrens hergestellte bipolare Elektroden (Design nach Abbildung 5.9 B) wurden zudem dahingehend untersucht, wie die Form des Leiters sich auf die Impedanz der Strukturen auswirkt. Die Impedanzspektren der einzelnen Elektroden [59] wurden hierfür an drei Frequenzen (10 Hz, 100 Hz und 1000 Hz) analysiert. Die in Abbildung 5.23 veranschaulichten Abweichungen zwischen den beiden Leiterbahnen zeigten, dass dieses Verfahren für derartige Elektroden nicht geeignet ist.

Entscheidung: Strukturierung der Leiterbahn

- Schablonenverfahren oder möglichst einfaches Design mit geringer und homogener Leiterbreite

Mechanische Belastung des Elektrodenkontakts

Über eine Untersuchung des Oberflächenwiderstands in Abhängigkeit von mechanischer Belastung wurden die Fertigungsverfahren des Elektrodenkontakts (Rakelverfahren und

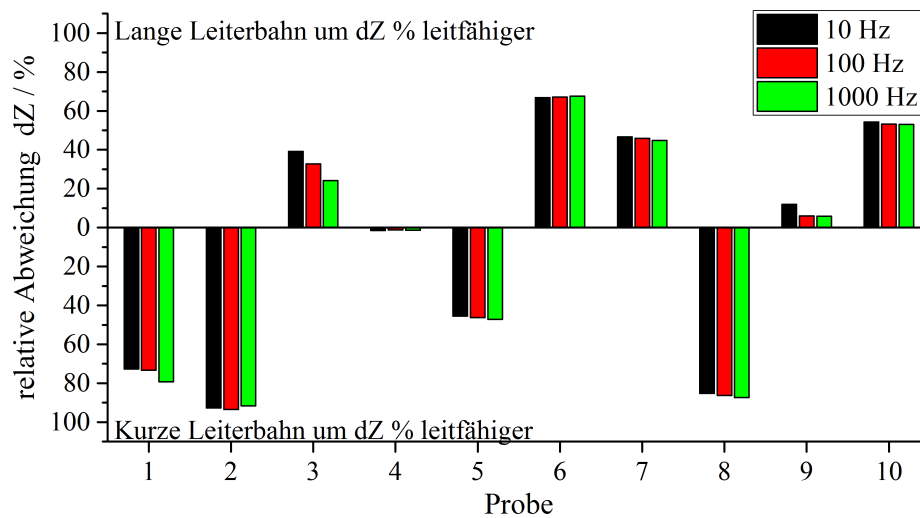


Abbildung 5.23: Abweichung der Impedanzen bipolarer Elektrodenstrukturen bezogen auf die Leiterbahnen, jeweils prozentuale Abweichung vom größeren absoluten Leiterbahnwiderstand $|Z|$, nach oben zugunsten der langen Leiterbahn, nach unten zugunsten der kurzen Leiterbahn, jeweils für die Frequenzen 10 Hz, 100 Hz und 1000 Hz [59, S. 71]

en-Block-Verfahren) miteinander verglichen. Die mechanische Belastung wurde durch manuelles Biegen und Rollen zwischen Daumen und Zeigefinger verursacht. Es zeigte sich bei den Teststrukturen aus dem Rakelverfahren eine Erhöhung des Oberflächenwiderstands. In Abbildung 5.24, links ist dies für verschiedene Partikelkonzentrationen dargestellt. Auf den Oberflächenwiderstand der Scheiben aus dem en-Block-Verfahren zeigte mechanische Belastung keinen Einfluss (siehe Abbildung 5.24, rechts). Aufgrund dieser Untersuchungsergebnisse wurde das En-Block-Verfahren für die Herstellung des Elektrodenkontakts ausgewählt.

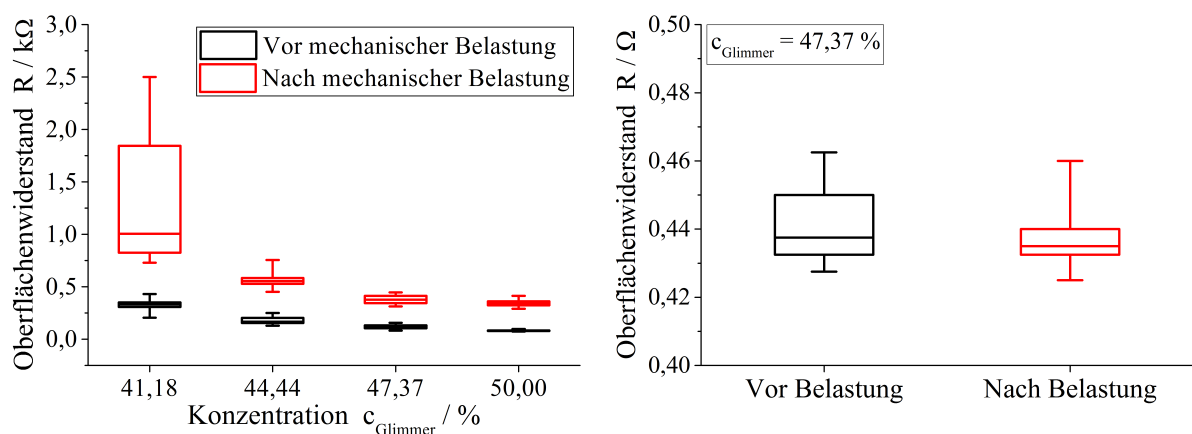


Abbildung 5.24: Einfluss mechanischer Belastung auf den Oberflächenwiderstand von Elektrodenkreisläufen, Links: Herstellungsmethoden Rakelverfahren; Rechts: Herstellungsmethode En-Block-Verfahren

Entscheidung: Herstellungsverfahren für Elektrodenkontakt

- En-Block-Verfahren

5.4.4 Mechanische Eigenschaften

Aufgrund der großen Kontaktfläche des Trägers zum Leiter wurde der E-Modul des Trägermaterials an den des Leitermaterials angepasst. Dazu wurde die Konzentration des Silikonverdünners variiert. Es ergab sich, wie in Abbildung 5.25 gezeigt, bei einem Anteil von 13 % eine Angleichung des Wertes. Die Elastizitätsmoduln der unterschiedlichen Elektrodenkomponenten sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Entscheidung: Zusammensetzung Trägermaterial

- PDMS verdünnt mit 13 % Silikonverdünner

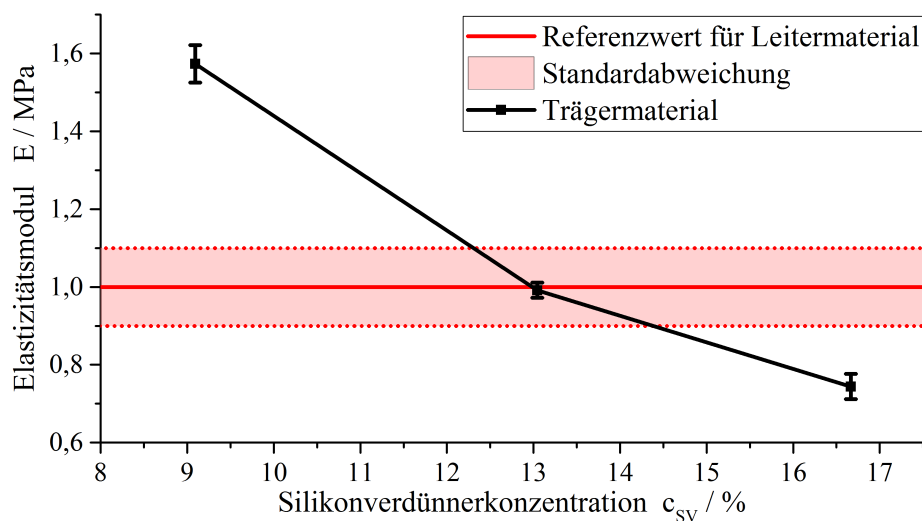


Abbildung 5.25: Elastizitätsmodul des Trägermaterials (schwarz) gegenüber der Silikonverdünnerkonzentration, Elastizitätsmodul des Leitermaterials (rot, Standardabweichung gepunktet und unterlegt) zum Vergleich, Angleichung bei einer Konzentration von ~ 13 %

Tabelle 5.5: Elastizitätsmoduln der Elektrodenkomponenten [18][19]

Material	E-Modul E / MPa
Elektrodenkontakt (Glimmer-PDMS/SV), $N = 9$	$4,57 \pm 0,17$
Leiter (CNT-PDMS/SV), $N = 13$	$1,00 \pm 0,10$
Träger (PDMS/SV), $N = 6$	$0,99 \pm 0,02$

5.4.5 Adhäsion

Die Ergebnisse der Haftungstests zwischen den unterschiedlichen Materialien sind in Tabelle 5.6 als Matrix zusammenfassend dargestellt. Die Teststrukturen, die als nicht trennbar klassifiziert sind, wurden bei diesen Tests zerstört, ohne dass sich Ablöseerscheinungen an der Grenzfläche zeigten. Daher beziehen sich die im Folgenden dargestellten Untersuchungen zur Haftung auf die Grenzfläche zwischen Trägerfolie und Leitermaterial sowie die Beschichtung verschiedener Materialien mit PEDOT:PSS.

Tabelle 5.6: Haftungsmatrix der unterschiedlichen Elektrodenkomponenten

	E-Kontakt	Leiter	Träger
Träger	nicht zu trennen	prozessabhängig	nicht zu trennen
Leiter	nicht zu trennen		

Prozessvarianten

Die Untersuchung des Effekts einer Plasmaaktivierung der Oberfläche der Trägerfolie auf die Haftung ergab eine signifikante Erhöhung der Haftkraft zum aufgetragenen Leitermaterial ($U(17, 11) = 9, p < 5 \%$, vgl. Abbildung 5.26) [19]. Die Vernetzung fand hierbei in 2 h auf einer Heizplatte bei 80 °C statt.

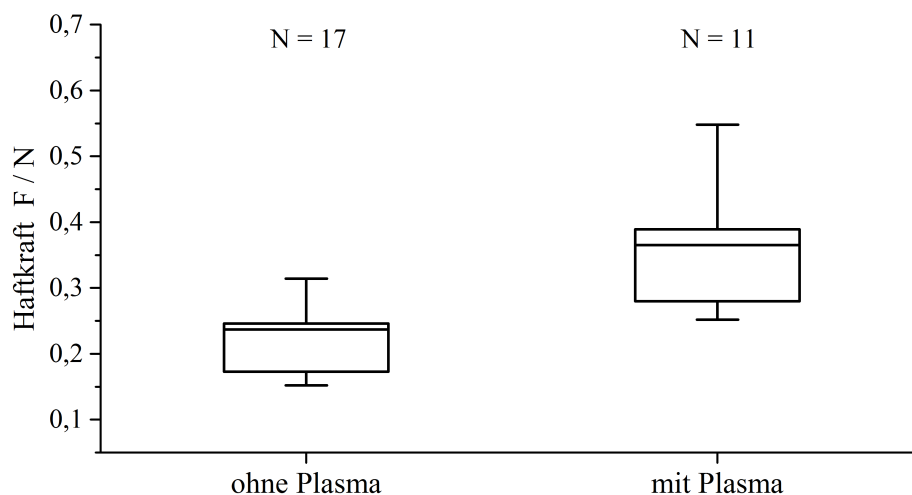


Abbildung 5.26: Einfluss von Plasmaaktivierung (Sauerstoffplasma) der Trägerfolie vor dem Aufbringen der Schicht aus Leitermaterial auf die Haftkraft zwischen den Schichten; Vernetzung für 2 h bei 80 °C auf Heizplatte

In Tabelle 5.7 sind weitere Prozessparameter zusammengefasst. Ihr Einfluss auf die Haftkraft bei einer Vernetzung über 2 h in einem Temperaturschrank bei 80 °C ist in

Tabelle 5.7: Prozessvarianten zur Verbesserung der Adhäsion zwischen Trägerfolie und Leitermaterial

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Plasma	×	×	×	×	×
Vorspannung			×	×	×
Tempern		×		×	
Kleber					×

Abbildung 5.27 dargestellt.

Die einzelnen Prozessvarianten, wie das Erhalten der Vorspannung oder ein Temperprozess nach der Vernetzung erzielten für sich genommen beide signifikante Verbesserungen in der Haftkraft (Variante (1) zu (2): $U(30, 15) = 90$, $p < 5\%$; (1) zu (3): $U(30, 15) = 73$, $p < 5\%$). Die Kombination von Plasmaaktivierung mit dem Erhalten der Vorspannung und einem Temperprozess ergab jedoch die höchste absolute Haftkraft. Ein Kleber als Haftvermittler zwischen den Schichten hatte keinen signifikanten Effekt auf die Haftung ($U(30, 15) = 160$, $p < 5\%$, vgl. Abbildung 5.27). Zum Aufbau der finalen Elektrodenstrukturen wurde daher der Prozess (4) verwendet.

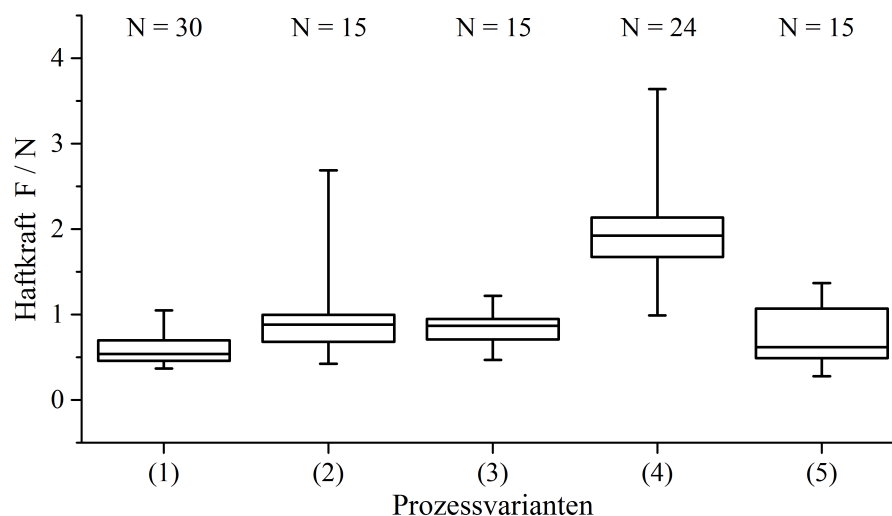


Abbildung 5.27: Haftkraft für verschiedene Prozessvarianten (Vernetzung: 2 h bei 80 °C in Temperaturschrank) nach Plasmaaktivierung (gemäß Tabelle 5.7): keine weitere Oberflächenmodifikation (1), Tempern der Trägerfolie (2), Erhalten der internen Spannung (3), Erhalten der internen Spannung und Tempern nach Vernetzen der Beschichtung (4), Erhalten der Vorspannung und Beschichtung mit Silikonkleber (5); Die Darstellung fasst für die Prozessvarianten (1) und (4) jeweils zwei gleichartig durchgeführte Untersuchungen zusammen, um den Stichprobenumfang zu erhöhen ((1): $N_1 = N_2 = 15$, (4): $N_1 = 15$ und $N_2 = 9$)

Entscheidung: Prozessparameter

- Plasmaaktivierung, Erhalten der Folienspannung, Tempern mit 110 °C nach Vernetzung

Vernetzungstemperatur

Für geringe Temperaturen beim Überschreiten des Gelierpunktes war die Haftkraft zwischen der Trägerfolie und der darauf aufgetragenen Schicht aus Leitermaterial geringer als für hohe Vernetzungstemperaturen (siehe Abbildung 5.28). Die Vernetzungszeiten wurden für beide Schichten so gewählt, dass eine bei der jeweiligen Temperatur maximal mögliche Polymerisation zu erwarten war: 40 °C: 20 h, 60 °C: 3 h, 80 °C: 2 h, 100 °C: 1,5 h, 150 °C: 1 h.

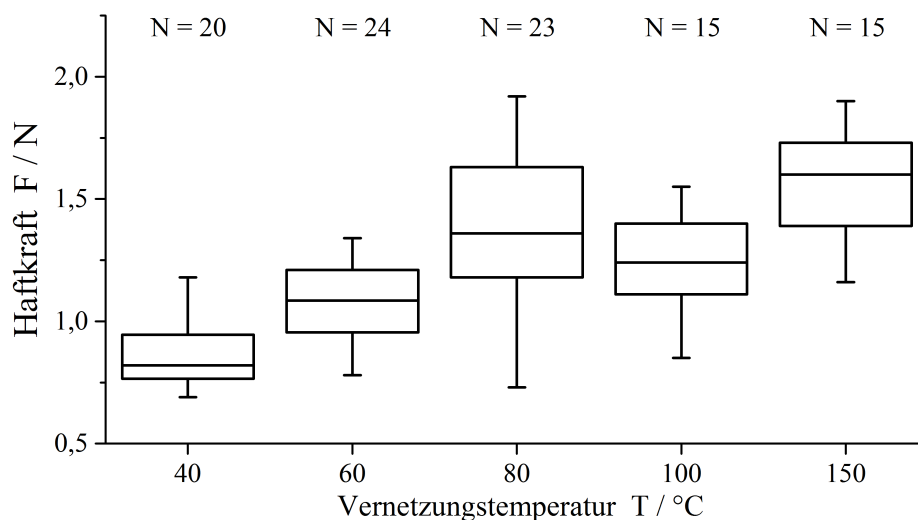


Abbildung 5.28: Haftkraft für verschiedene Temperaturen beim Übergang über den Gelierpunkt (Initialisierung unter 5 min bei 80 °C, Temperprozess nach Aufbringen der zweiten Schicht für 30 min bei 110 °C)

Um die Eigenspannung möglichst gering zu halten (vgl. Unterabschnitt 4.2.2), wurde im Aufbauprozess der Elektroden eine Vernetzungstemperatur von 60 °C gewählt.

Entscheidung: Vernetzungstemperatur

- 60 °C beim Übergang über Gelpunkt

Unvollständige Vernetzung

Mit der Variation der Vernetzungszeit bei einer Vernetzungstemperatur von 60 °C wurde der Vernetzungsgrad des Trägermaterials beeinflusst. Die mittlere Haftkraft zwischen

Träger und aufgebrachtem Leitermaterial wies bei einer Vernetzungszeit von 1 h einen deutlich geringeren Wert auf, als bei längeren Zeiten (siehe Abbildung 5.29). Außerdem konnte ab 1,5 h eine erhöhte Streuung festgestellt werden. Die Verbindung war nicht grenzübergreifend. Daher wurde eine möglichst vollständige Vernetzung durch eine Backdauer der Trägerfolie von 3 h im Aufbauprozess vorgesehen.

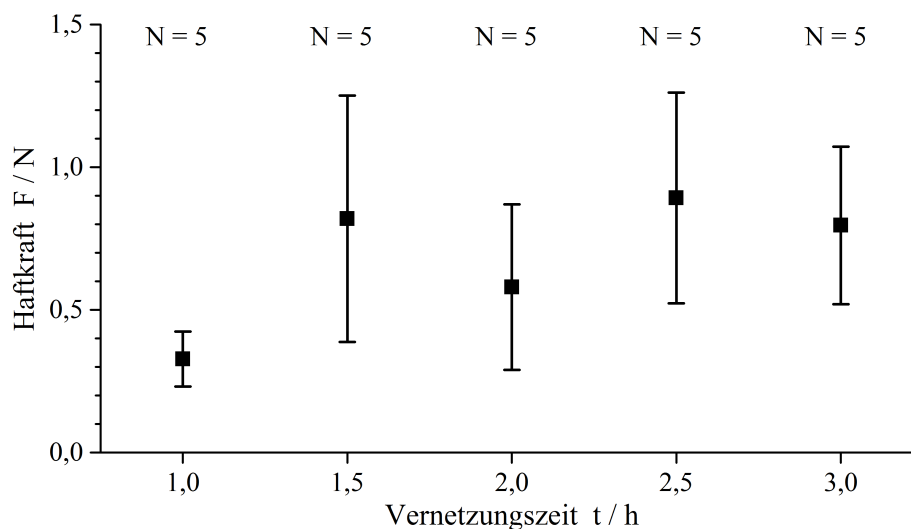


Abbildung 5.29: Haftkraft in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit der Trägerfolie bei einer Vernetzungstemperatur von 60 °C; Leitermaterial aufgebracht bei unterschiedlichem Vernetzungsgrad der Basisfolie, anschließender Prozess zur Vernetzung bei allen Proben identisch (5 min, 80 °C + 30 min, 110 °C)

Temperprozess

Durch die Ergänzung des Herstellungsprozesses bei einer dreistündigen Vernetzung bei 60 °C (inclusive eines 30-minütigen Temperprozesses bei 110 °C) um eine Hochtemperaturphase (6 h bei 140 °C) konnte die Haftkraft signifikant erhöht werden ($U(10, 10) = 11$, $p < 5 \%$, vgl. Abbildung 5.30) [19].

Entscheidung: Temperprozess

- Ergänzendes Tempern bei 140 °C für 6 h

Beschichtung mit PEDOT:PSS

Die Haftung von PEDOT:PSS auf dem CNT-PDMS-Komposit wurde an unbehandelten, plasmaaktivierten und mit einem Silikonprimer vorbehandelten Proben untersucht. Abbildung 5.31 zeigt beispielhaft einzelne Proben der drei Varianten. Auf der unbehandelten und der plasmaaktivierten Probe haftete die PEDOT:PSS-Schicht nicht (mittlere

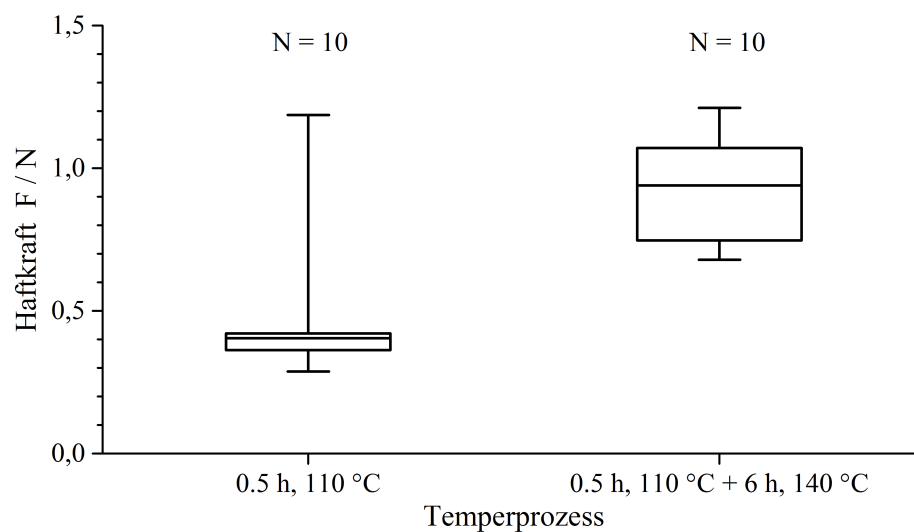


Abbildung 5.30: Haftkraft zwischen Leitermaterial und Träger in Abhängigkeit von der Intensität des Temperprozesses; Probenherstellung (3 h, 60 °C) zzgl. 30 min Tempern bei 110 °C, anschließend Teilung der Proben, ergänzendes Tempern der einen Hälfte (6 h, 140 °C); effektive Breite < 1 cm

Kennzahlen (je $N = 4$): 5). Die Gitterschnitttests an der mit Silikonprimer vorbehandelten Probe ergaben eine mittlere Haftungskennzahl von 1,25 ($N = 4$). Die Beschichtung mit dem Silikonprimer führte jedoch zur elektrischen Isolation des beschichteten Materials. Auch auf dem Glimmer-Partikel-basierten leitfähigen Silikonkomposit haftete die PEDOT:PSS-Beschichtung nicht (mittlere Kennzahl ($N = 10$): 5) [59, S. 51 ff.]. Eine Beschichtung zur Verbesserung der Impedanz der Elektrodenkontakte wurde daher nicht weiter verfolgt. Eine Beschichtung von Kupfer mit PEDOT:PSS ergab eine mittlere Kennzahl von 0,5 ($N = 4$).

Entscheidung: Material für Elektrodenkontakt

- PEDOT:PSS nicht geeignet \Rightarrow Glimmer-PDMS

5.4.6 Kontaktierung

Vergleich

Untersuchungen zur Kontaktierung wurden mit leitfähigem Klebeband und Silikonleitkleber im Vergleich zu einer direkten Pressverbindung durchgeführt. Impedanzmessungen an Teststrukturen ergaben die in Tabelle 5.8 dargestellten Werte [49, S. 52]. Die Kurvenverläufe wiesen ein ohmsches Verhalten auf. Bei hohen Frequenzen erhöhte sich der Einfluss induktiver und kapazitiver Effekte, was sich durch eine leichte Phasenverschiebung für Frequenzen $f > 10^4$ Hz ($\Delta\theta < \pm 4^\circ$) bemerkbar machte [19].

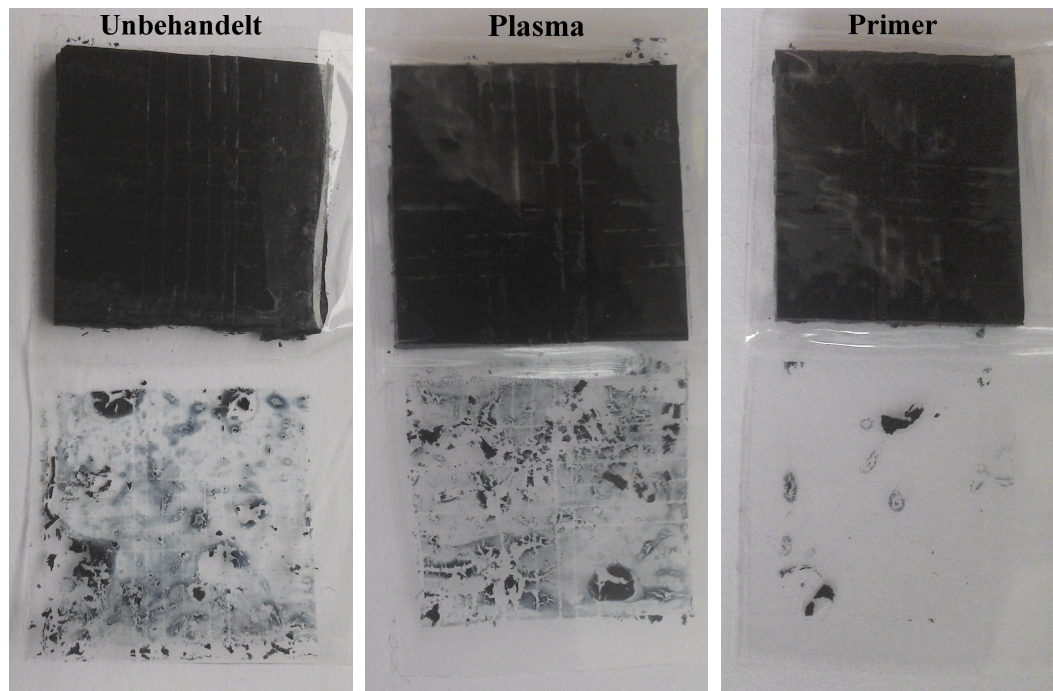


Abbildung 5.31: Proben zur beispielhaften Darstellung der über Gitterschnitttests untersuchten Beschichtung des CNT-PDMS-Komposits mit PEDOT:PSS (jeweils oben die Probe und unten die auf dem Klebestreifen verbliebene Beschichtung); Links: unbehandeltes Komposit, Mitte: Komposit mit O_2 -Plasma aktiviert, Rechts: Komposit mit Silikonprimer beschichtet [59, S. 52]

Tabelle 5.8: Gemittelte Impedanz über Teststreifen bei unterschiedlichen Kontaktierungsmethoden [49, S. 52]

Kontaktierung	Impedanz $ Z / \Omega$
Klebeband	$544,3 \pm 116,0$
Leitkleber	$30,0 \pm 0,2$
Pressverbindung	$21,5 \pm 0,2$

Die mechanischen Eigenschaften der Klebeverbindungen wurden über die Untersuchung von auf Kupferblech geklebten Glimmer-PDMS-Streifen bewertet. Die mit Klebeband befestigten Streifen konnten mit einer Kraft von $(2,63 \pm 0,75) \text{ N}$ ($N = 6$) abgelöst werden. Das Abziehverhalten war dabei sehr ungleichmäßig. Es lösten sich zum Teil beide Seiten des Klebebands. Die Klebung mit dem leitfähigen Silikonkleber konnte bei keiner der Proben ($N = 8$) aufgebrochen werden. Stattdessen riss das Glimmer-PDMS-Material am Ansatzpunkt der Klebung ab [49, S. 75].

Sowohl die direkte Pressverbindung (vgl. Unterabschnitt 5.2.4) als auch die Kontaktierung über das Klebeband wurden bei der Herstellung der finalen Elektrodenstrukturen nicht verwendet.

Entscheidung: Kontaktierung

- Klebung mit leitfähigem Silikonkleber

Optimierung

Die elektrische Kontaktierung von Demonstratoren mit leitfähigem Silikonkleber (kleinere Kontaktfläche als bei obigem Vergleich, vgl. Abbildung 5.9 A) erbrachte in 60 % der Fälle ($N = 20$) eine leitfähige Verbindung [59, S. 65]. Bei miniaturisierten Kontaktflächen (Durchmesser $d = 3$ mm, CNT-PDMS mit goldbeschichtetem PI, vgl. Abbildung 5.11 A) konnte kein elektrischer Kontakt hergestellt werden.

Eine Beschichtung der verwendeten Kupfer-LCP-Kontaktplättchen mit PEDOT:PSS führte zu einer Erhöhung des mittleren Leitwerts der untersuchten Elektrodendemonstratoren ($U(10,4) = 10$, $p < 5\%$, Design nach Abbildung 5.9 D, vgl. Abbildung 5.32). Statistisch konnte dieser Unterschied nicht gesichert werden.

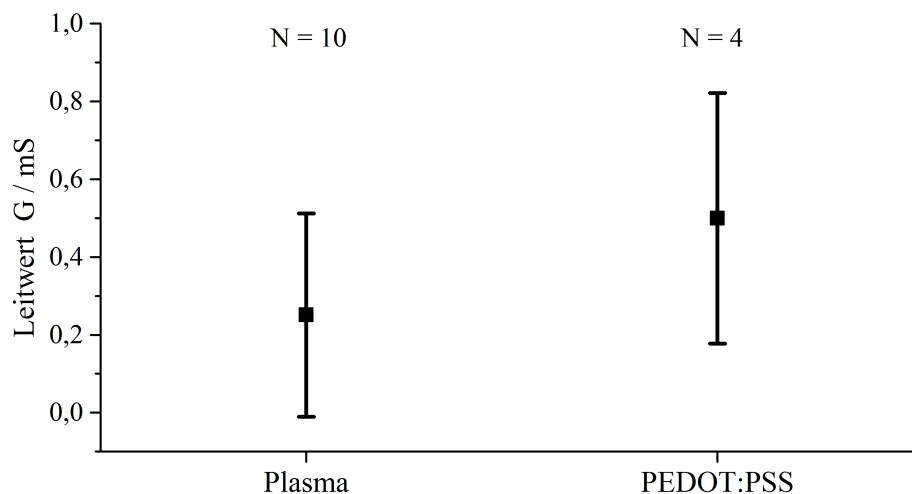


Abbildung 5.32: Leitwerte der zur Optimierung der Kontaktierung aufgebauten Demonstratoren; 2-Punkt-Widerstandsmessung zwischen Kabel und CNT-PDMS-Komposit, Kupfer-LCP-Plättchen (Fläche $A = 1 \text{ cm}^2$) und CNT-PDMS-Komposit mit Silikonleitleber verbunden; Kontaktierung mit Plasma beinhaltet isolierende Verbindungen; Die Darstellung fasst für die Plasmaaktivierung zwei gleichartig durchgeführte Untersuchungen zusammen, um den Stichprobenumfang zu erhöhen ($N_1 = 6$ und $N_2 = 4$)

Dieses Ergebnis wurde durch den erfolgreichen Aufbau miniaturisierter Elektroden-Demonstratoren (Design nach Abbildung 5.11 C) bestätigt. Durch die Beschichtung wurde die Quote einer funktionalen Kontaktierung ($6 \text{ k}\Omega < |Z| < 125 \text{ k}\Omega$ für $f > 1 \text{ Hz}$) über miniaturisierte Kontaktflächen (Durchmesser $d = 3 \text{ mm}$) von 0 % auf 39,5 % erhöht ($N_{\text{ges}} = 43$). Von den verbleibenden 26 Demonstratoren waren 8 Verbindungen

hochohmig ($|Z| > 500 \text{ k}\Omega$ für $f > 1 \text{ Hz}$), 18 gänzlich isolierend ($90^\circ < \theta \ll 0^\circ$ für $f > 1 \text{ Hz}$).

Entscheidung: Kontaktierung

- Beschichtung des Kontaktpads mit PEDOT:PSS

5.4.7 Langzeitstabilität

Natürliche Alterung

Die mittels des adaptierten Replica-Molding-Verfahrens hergestellten Elektroden wiesen nach wenigen Monaten natürlicher Alterung Delaminationen zwischen Leiter und Träger auf (vgl. Abbildung 5.33) [19][108, S. 6]. Im Vergleich dazu traten diese Ablösungen bei Strukturen, die mit dem Schablonenverfahren hergestellt wurden, nicht auf.

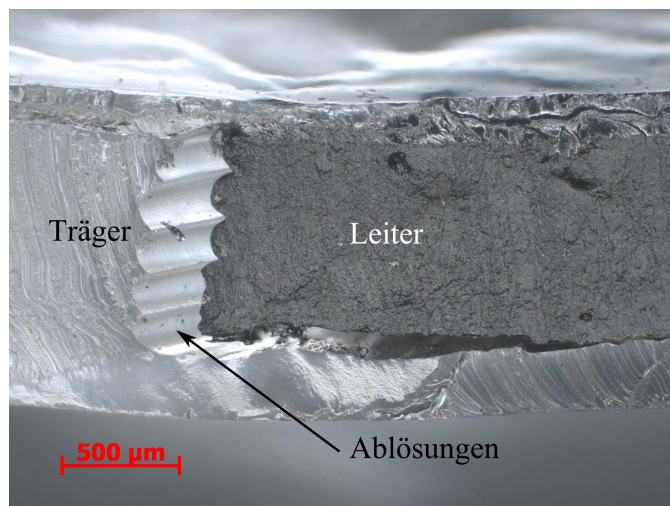


Abbildung 5.33: Querschnitt einer mittels adaptiertem Replica-Molding-Verfahren aufgebauten Elektrodenstruktur, beispielhafte Ablösungen zwischen Leiter und Träger nach wenigen Monaten natürlicher Alterung [108, S. 6]

Entscheidung: Herstellungsverfahren für Elektroden

- Schablonenverfahren

Beschleunigte Alterung

Während der beschleunigten Alterung der Kontaktierung mittels Silikonleitkleber wurde in Abständen von 24 h der Widerstand über Teststrukturen für einen Zeitraum von 5 min aufgezeichnet. Die Messwerte der mit Silikonkleber kontaktierten Strukturen wurden um den Widerstand des PDMS-Komposits (Klemmkontaktierung der gleichen Proben)

korrigiert. Es konnte eine einmalige Erhöhung des Widerstands um den Faktor $\sim 1,5$ festgestellt werden. Zudem erhöhte sich die Streuung der Widerstände mit der Zeit (vgl. Abbildung 5.34).

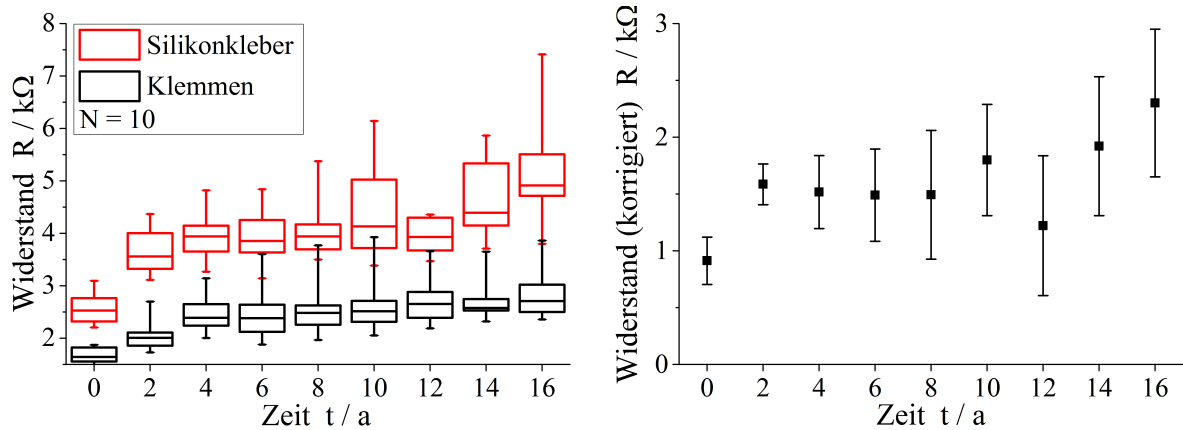


Abbildung 5.34: Links: Widerstand von Teststrukturen bei unterschiedlicher Kontaktierung bei beschleunigter Alterung über 16 Jahre; Rechts: Durch den Leitkleber verursachter Differenzwiderstand [49, S. 63 f.]

Chemische Belastung

Mittels des Schablonen-Verfahrens hergestellte Elektrodenstrukturen zeigten nach 25-tägiger chemischer Belastung keine signifikante Änderung der Übergangsimpedanz (10 Hz: $U(9,9) = 40$, 100 Hz: $U(9,9) = 32$, 1000 Hz: $U(9,9) = 31$, $p < 5\%$, vgl. Abbildung 5.35). Eine Probe zeigte stark abweichendes Verhalten ($|Z|_{\text{Tag14}} / |Z|_{\text{Tag6}} \approx 10$) und wurde daher in Abbildung 5.35 nicht berücksichtigt.

Zyklische Belastung

Die zyklische Belastung der über das Schablonenverfahren hergestellten Elektroden ergab eine einmalige signifikante Erhöhung des Medians der Impedanz um eine Dekade (10 Hz: $U(7,6) = 2$, 100 Hz: $U(7,6) = 3$, 1000 Hz: $U(7,6) = 3$, $p < 5\%$). Für weitere Dehnungen konnte keine signifikante Änderung festgestellt werden (10 Hz bis 1000 Hz: $U(6,5) = 13$, $p < 5\%$). Die in Abbildung 5.36 dargestellten Boxplots zeigen den ohmschen Bereich des Spektrums von 7 Elektroden. Eine der Elektroden fiel bereits nach dem ersten Dehnungszyklus aus, eine zweite verschlechterte sich zunächst sehr stark um schließlich auszufallen. Visuell waren keinerlei Ablösungen zu erkennen.

5.4.8 Funktionalität

Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektren (Abbildung 5.37) zeigen, dass die Elektroden im Frequenzbereich

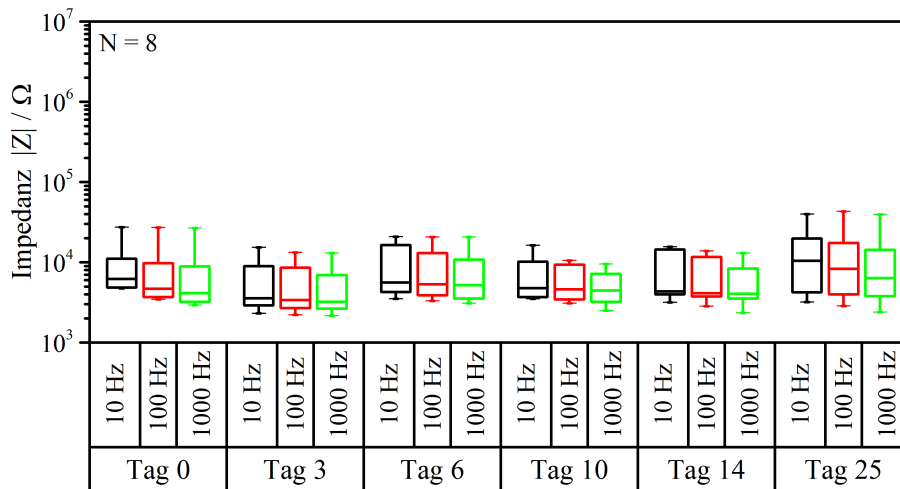


Abbildung 5.35: Übergangsimpedanz chemisch (Ringer-Lösung, 37 °C) belasteter PDMS-Elektroden über 25 Tage und je drei Frequenzen ($f = 10 \text{ Hz}$, 100 Hz und 1000 Hz) [19][108, S. 53 ff.]

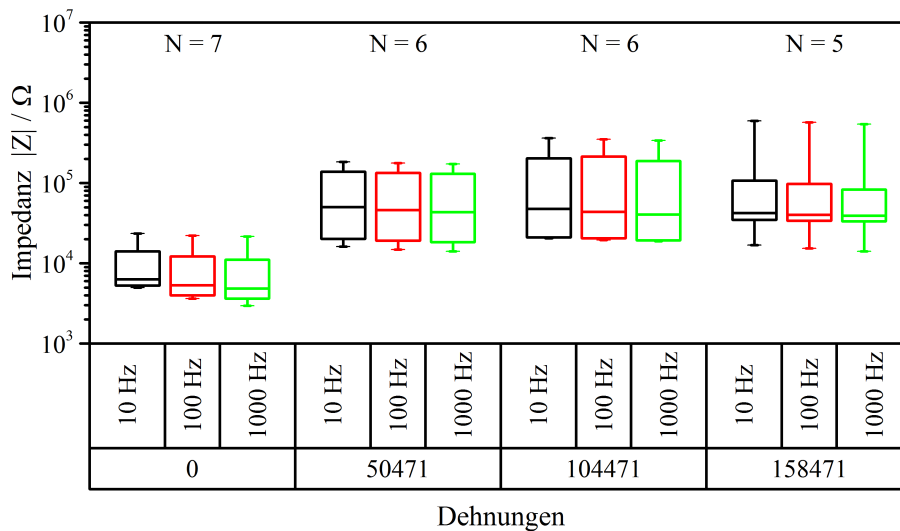


Abbildung 5.36: Übergangsimpedanz zyklisch gedehnter PDMS-Elektroden über 158471 Dehnungen und je drei Frequenzen ($f = 10 \text{ Hz}$, 100 Hz und 1000 Hz), Ausfall von 2 Elektroden während der Dehnung [108, S. 48 ff.]

von 10 Hz bis 25×10^3 Hz ein nahezu ohmsches Verhalten aufwiesen. Die Amplitude der Impedanz schwankte im besagten Frequenzbereich für verschiedene makroskopische Elektroden ($N = 16$) zwischen $3,0 \text{ k}\Omega$ und $35,2 \text{ k}\Omega$. Der Median betrug dabei $4,8 \text{ k}\Omega$, der Mittelwert und dessen Standardabweichung jedoch $(10,4 \pm 10,4) \text{ k}\Omega$. Im Fall der miniaturisierten Elektroden ($N = 17$) bewegten sich die über den genannten Frequenzbereich gemittelten Amplituden der Impedanz zwischen $5,8 \text{ k}\Omega$ und $102,3 \text{ k}\Omega$. Median sowie Mittelwert und dessen Standardabweichung betrugen $37,4 \text{ k}\Omega$ bzw. $(41,5 \pm 24,3) \text{ k}\Omega$. Im niederfrequenten Bereich ($< 0,1 \text{ Hz}$) stieg die Impedanz im Mittel um das 5,9-fache (makroskopische Elektrode) bzw. 3,6-fache (miniaturisierte Elektrode). Für hohe Frequenzen ($> 100 \text{ kHz}$) verringerte sich die Impedanz auf 70 % (makroskopische Elektroden) bzw. 66 % (miniaturisierte Elektroden) des ohmschen Plateaus.

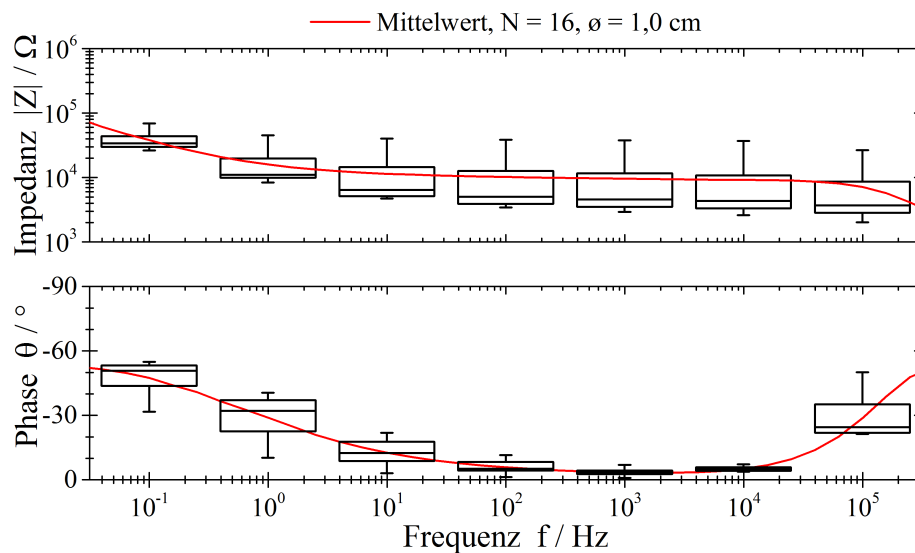


Abbildung 5.37: Impedanzspektren (Bode-Diagramm) der makroskopischen PDMS-Elektroden, Schwankungen zwischen den Demonstratoren durch Boxplots veranschaulicht [18][108, S. 49 & 53]

Zyklische Voltammetrie

In Abbildung 5.39 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien eines anodischen und eines kathodischen Scans einer miniaturisierten PDMS-Elektrode dargestellt. Ausgehend von 0 V traten beim anodischen Scan in positiver Potentialrichtung zwei Anstiegsänderungen der Kennlinie auf [19]. Im direkten Anschluss wurde ausgehend von 0 V in negative Potentialrichtung der kathodische Scan durchgeführt. Bei geringen negativen Potentialen wurden zunächst die Prozesse rückgängig gemacht, welche durch die zuvor applizierte hohe positive Spannung verursacht worden waren. Der relativ hohe negative Stromfluss reduzierte sich mit steigender Potentialamplitude bis zu einem Minimalwert von $-2,68 \mu\text{A}$ und ging anschließend in einen annähernd exponentiellen Verlauf über. Visuell

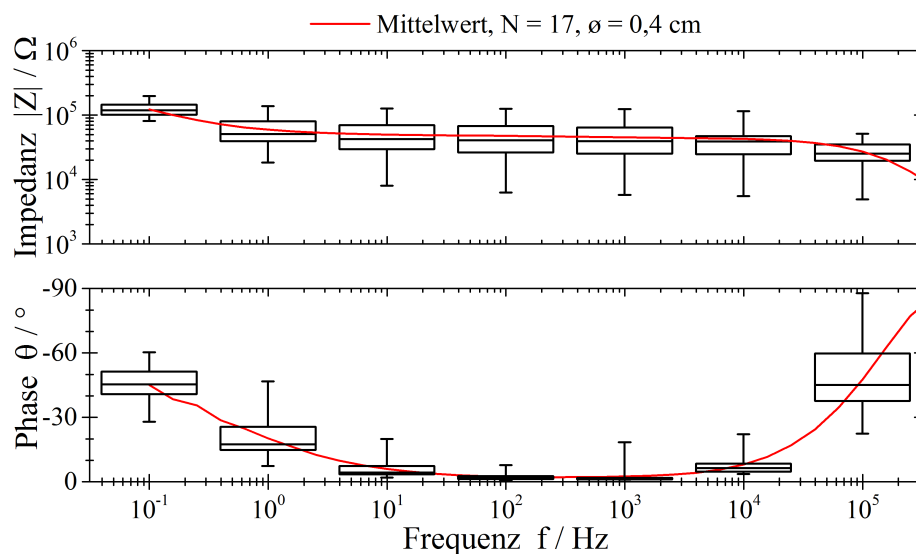


Abbildung 5.38: Impedanzspektren (Bode-Diagramm) der miniaturisierten PDMS-Elektroden, Schwankungen zwischen den Demonstratoren durch Boxplots veranschaulicht [18]

konnte auch bei hohen Spannungsbeträgen keine Hydrolyse durch Gasblasenbildung verzeichnet werden.

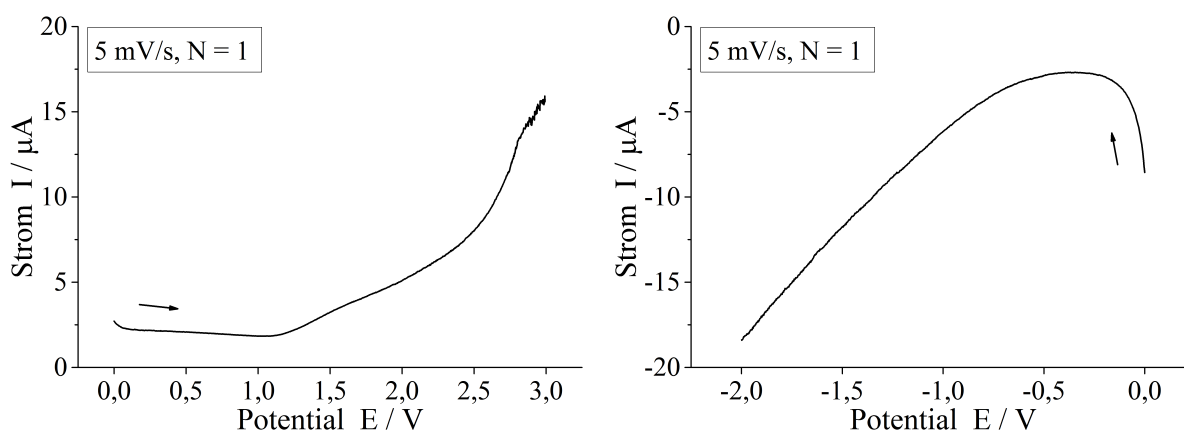


Abbildung 5.39: Strom-Spannungs-Kennlinie einer miniaturisierten PDMS-Elektrode (Elektroden Durchmesser: 4 mm), Scan-Richtung durch Pfeil dargestellt, Kurven nacheinander an der gleichen Elektrode aufgenommen 1) anodischer Scan (links), 2) kathodischer Scan (rechts)

Im zyklischen Voltammogramm wurde daher diejenige Spannung als negative Grenze definiert, bei deren Überschreitung sich erstmalig Überschneidungen mit I-U-Hysteresekurven geringerer Grenzspannungen zeigten. Die negative Spannungsgrenze der makroskopischen Elektroden (Elektroden Durchmesser 1 cm) wurde damit zu $-0,5$ V bestimmt (vgl. Abbildung 5.40, links). Im positiven Bereich wurde eine Spannung von $1,1$ V als Grenze identifiziert (vgl. Abbildung 5.40, rechts).

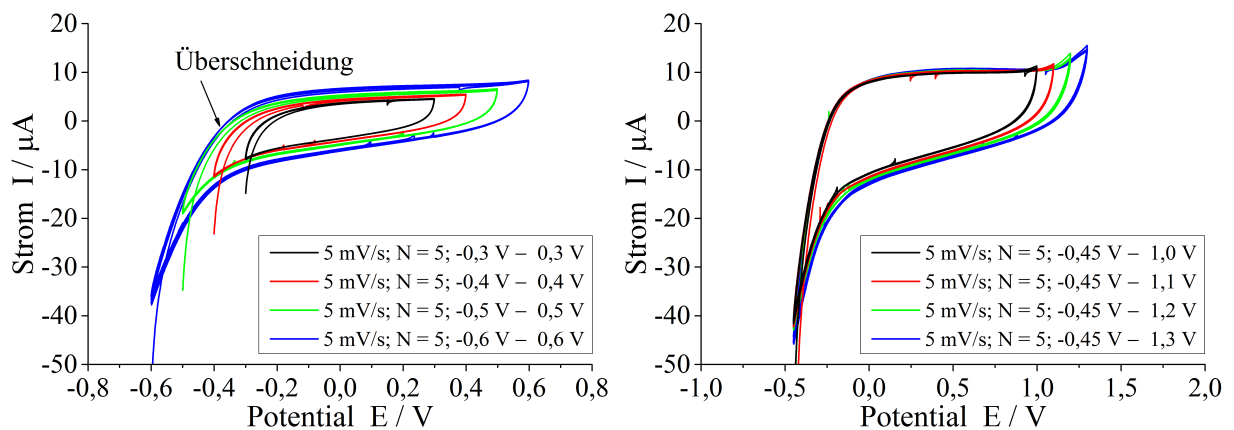


Abbildung 5.40: Zyklische Voltammogramme einer makroskopischen PDMS-Elektrode (Elektroden Durchmesser: 10 mm); Links: zur Bestimmung der negativen Spannungsgrenze, Überschneidungen der Kurven dienen als Indiz für den Beginn chemischer Reaktionen, Rechts: zur Bestimmung der positiven Spannungsgrenze

Für die miniaturisierten Elektroden (Durchmesser 4 mm) wurden die negative Spannungsgrenze zu $-0,6 \text{ V}$ bestimmt. Die positive Grenze betrug $1,3 \text{ V}$. Bei Erhöhung der positiven Umkehrspannung über $1,3 \text{ V}$ zeigte sich ein lokales Maximum des Stromflusses bei $\sim 0,5 \text{ V}$ (vgl. Abbildung 5.41, links). In Abbildung 5.41, rechts ist zu erkennen, dass eine Verringerung der negativen Umkehrspannung unter $-0,7 \text{ V}$ einen Stromanstieg kurz vor der positiven Grenzspannung erzeugte.

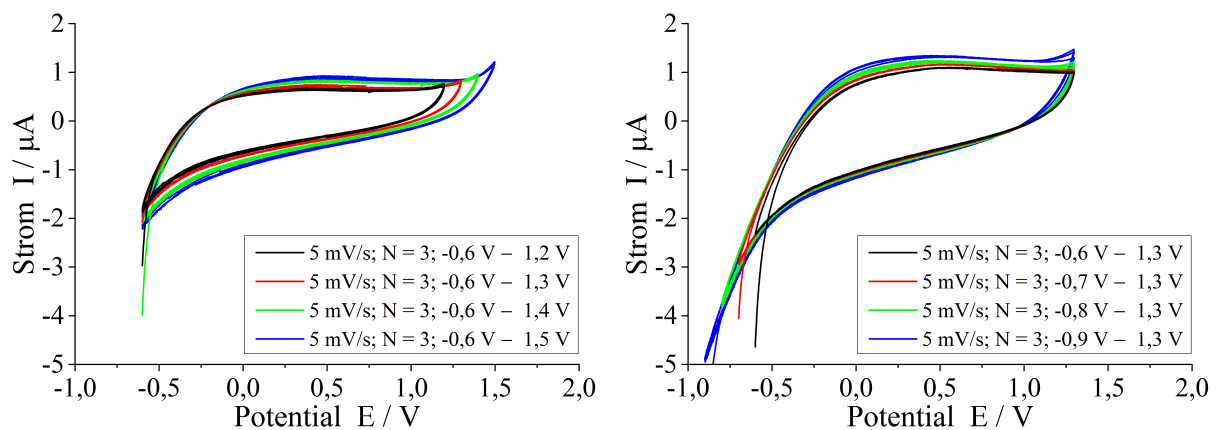


Abbildung 5.41: Zyklische Voltammogramme einer miniaturisierten PDMS-Elektrode (Elektroden Durchmesser: 4 mm); Links: zur Bestimmung der positiven Spannungsgrenze, Rechts: zur Bestimmung der negativen Spannungsgrenze [18]

Pulstest

In Abbildung 5.42 ist die Auswertung von Rohdaten zur Bestimmung der Spannungsantwort auf einen biphasischen Strompuls beispielhaft dargestellt.

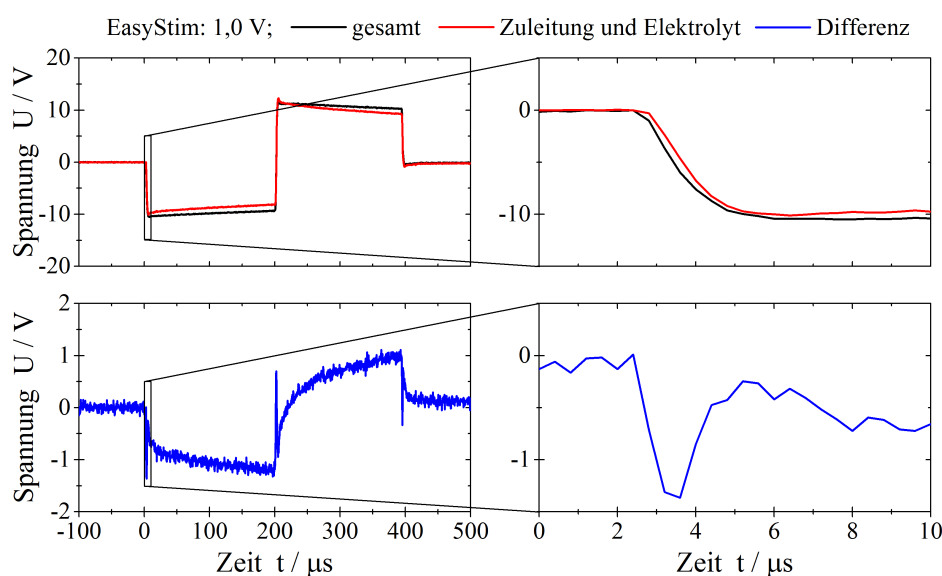


Abbildung 5.42: Beispielhafte Daten und deren Auswertung zur Bestimmung der Spannungsantwort: Oben: Grundlinienkorrigiertes Rohsignal zwischen Arbeits- und Referenzelektrode sowie Spannungsabfall über Elektrolyt und Zuleitungen; Unten: durch Subtraktion des Spannungsabfalls im Elektrolyten erhaltene Spannungsantwort an der Oberfläche einer makroskopischen Elektrode (Darstellung über gesamten Kurvenverlauf (links) und vergrößert auf die erste negative Flanke (rechts))

Die ermittelten Widerstände R_{EZ} zur Korrektur der Spannungsantworten sanken mit zunehmender Stimulationsstärke (siehe Tabelle 5.9).

Abbildung 5.43, links zeigt die für unterschiedliche am EasyStim-Stimulator eingestellte Eingangsspannungen effektiv fließenden Ströme. Die sich ergebenden Spannungsant-

Tabelle 5.9: Empirisch ermittelte Widerstände zur Berechnung der Access-Spannung zur Korrektur der Spannungsantwort der PDMS-Elektroden (makroskopisch: PDMSmacro, miniaturisiert: PDMSmini) auf einen bipolaren Stimulationsstrom-Impuls

Spannung U/V	Widerstand R_{EZ}/Ω	
	PDMSmacro	PDMSmini
0,20	5850 ± 50	5650 ± 50
0,30	5800 ± 50	5500 ± 50
0,40	5800 ± 50	5400 ± 50
0,50	5700 ± 50	4900 ± 50
0,75	5575 ± 50	4500 ± 50
1,00	5400 ± 50	4300 ± 50

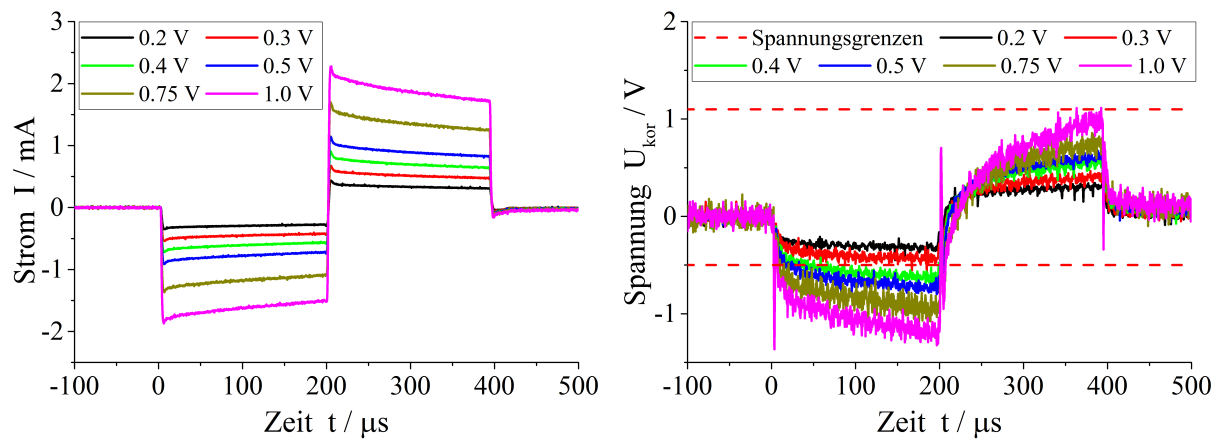


Abbildung 5.43: Links: Stimulationsströme (grundlinienkorrigiert) zur Bestimmung der maximal reversibel übertragbaren Ladungsmenge (CIC) für makroskopische Elektroden bei verschiedenen Eingangsspannungen am EasyStim-Stimulator, bestimmt über den Spannungsabfall über einen Widerstand der Größe $R_{12,5} = 12,5 \Omega$ (vgl. Unterabschnitt 4.3.3, Abbildung 4.4); Rechts: Spannungsantwort der makroskopischen Elektroden für verschiedene Eingangsspannungen am EasyStim-Stimulator mit Bezug auf die Spannungsgrenzen

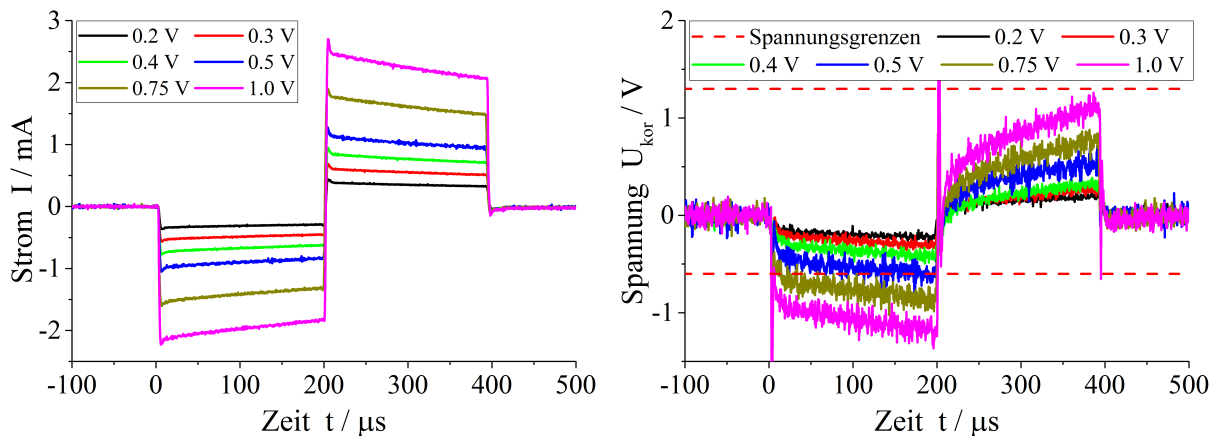


Abbildung 5.44: Links: Stimulationsströme (grundlinienkorrigiert) zur Bestimmung der maximal reversibel übertragbaren Ladungsmenge (CIC) für miniaturisierte Elektroden bei verschiedenen Eingangsspannungen am EasyStim-Stimulator, bestimmt über den Spannungsabfall über einen Widerstand der Größe $R_{12,5} = 12,5 \Omega$ (vgl. Unterabschnitt 4.3.3, Abbildung 4.4); Rechts: Spannungsantwort der miniaturisierten Elektroden für verschiedene Eingangsspannungen am EasyStim-Stimulator mit Bezug auf die Spannungsgrenzen

worten an den makroskopischen PDMS-Elektroden sind im Vergleich mit den ermittelten Spannungsgrenzen in Abbildung 5.43, rechts dargestellt. Abbildung 5.44 zeigt die entsprechenden Ergebnisse für die miniaturisierten Elektroden.

In Abbildung 5.45 sind die Extremwerte der Spannungsantworten gegenüber der jeweils auf die Elektrodenfläche bezogenen übertragenen Ladung dargestellt. Durch den Vergleich mit den Spannungsgrenzen konnte die maximal reversibel übertragene Ladungsmenge für die makroskopischen PDMS-Elektroden auf $CIC = (0,13 \pm 0,02) \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und

für die miniaturisierte Variante auf $CIC = (1,40 \pm 0,34) \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [18][19] abgeschätzt werden.

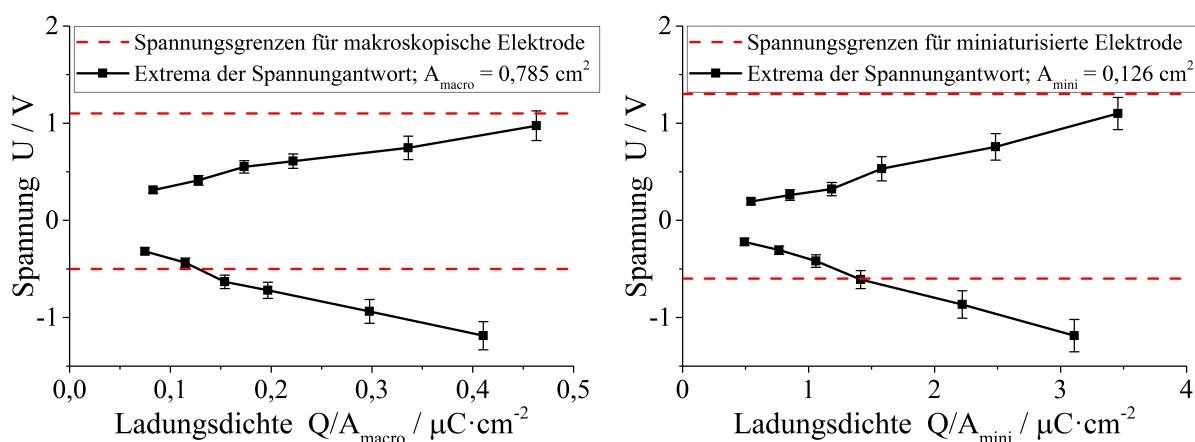


Abbildung 5.45: Extremale Spannungen an der Elektrodenoberfläche (vgl. Abbildung 5.43, rechts) gegenüber der auf die Elektrodenfläche ($A_{macro} = 0,785 \text{ cm}^2$) bezogenen übertragenen Ladung; Bestimmung der CIC makroskopischer Elektroden durch Vergleich mit den Spannungsgrenzen (gestrichelte Linien, Schnittpunkt mit kleinster Ladungsdichte) [18]

5.4.9 Reproduzierbarkeit

Fertigungsanweisungen

Zur Erzielung möglichst reproduzierbarer Ergebnisse wurden für die Herstellung der Materialien Fertigungsanweisungen erstellt und verwendet. In den Tabellen 5.10 bis 5.12 sind diese zusammengestellt [19].

Tabelle 5.10: Fertigungsanweisung zur Herstellung des Trägermaterials

Prozessschritt	Bemerkungen
MED-6015 A abwiegen	
MED-6015 B dazugeben	10 % der Masse von MED-6015 (A)
Silikonverdünner dazugeben	14,942 % der Masse von PDMS (MED-6015 (A + B)) (entspricht 13 % bzgl. der Gesamtmasse)
Mischen im SpeedMixer	3500 U/min für 60 s (2 Rührkugeln)

Tabelle 5.11: Fertigungsanweisung zur Herstellung des Elektrodenkontaktmaterials

Prozessschritt	Bemerkungen
MED-6015 A abwiegen	
MED-6015 B dazugeben	$\frac{1}{10}$ der Masse von MED-6015 (A)
Silikonverdünner dazugeben	$\frac{1}{4}$ der Masse von PDMS
Elektrolytgel dazugeben	$\frac{6}{35}$ der Masse von PDMS/SV (PDMS + Silikonverdünner)
Zwei Rührkugeln dazugeben	
Glimmerpartikel dazugeben	$\frac{9}{10}$ der Masse von PDMS/SV + Elektrolytgel
Mischen im SpeedMixer	1600 U/min für 60 s (2 Rührkugeln)
Mischen mit Stabrührwerk	80 U/min für 5 min

Tabelle 5.12: Fertigungsanweisung zur Herstellung des Leitermaterials

Prozessschritt	Bemerkungen
MED-6015 A abwiegen	
MED-6015 B dazugeben	$\frac{1}{10}$ der Masse von MED-6015 (A)
Silikonverdünner dazugeben	100 % der Masse von PDMS
Zwei Rührkugeln dazugeben	
CNT dazugeben	7,53 % der Masse von PDMS/SV (entspricht 7 % bzgl. der Gesamtmasse)
Mischen im SpeedMixer	2200 U/min für 60 s (2 Rührkugeln)
Temperatur messen und ggf. kühlen	Bei starker Erwärmung Umdrehungszahl auf 2000 U/min reduzieren
Mischen im SpeedMixer	2000 U/min bis 2200 U/min für 1×60 s und 4×120 s (zwischendurch Temperatur messen und ggf. kühlen)

Widerstands-Dehnungs-Messplatz

Der entwickelte Messplatz (siehe Abbildung 5.46) [5, S. 24 ff.] erlaubte die simultane und automatisierte Messung des elektrischen Widerstandes und der Dehnung von Teststrukturen. Die Proben wurden mit einem konstanten Strom beaufschlagt. Zur Steuerung und Auswertung wurden mehrere Programme in den Messplatz implementiert (siehe Abbildung 5.47). Die Software verarbeitete die durch die Multifunktionskarte übermittelten Spannungen, berechnete Widerstände, Dehnungen sowie mechanische Spannungen und konnte die Daten in einer Datei speichern.

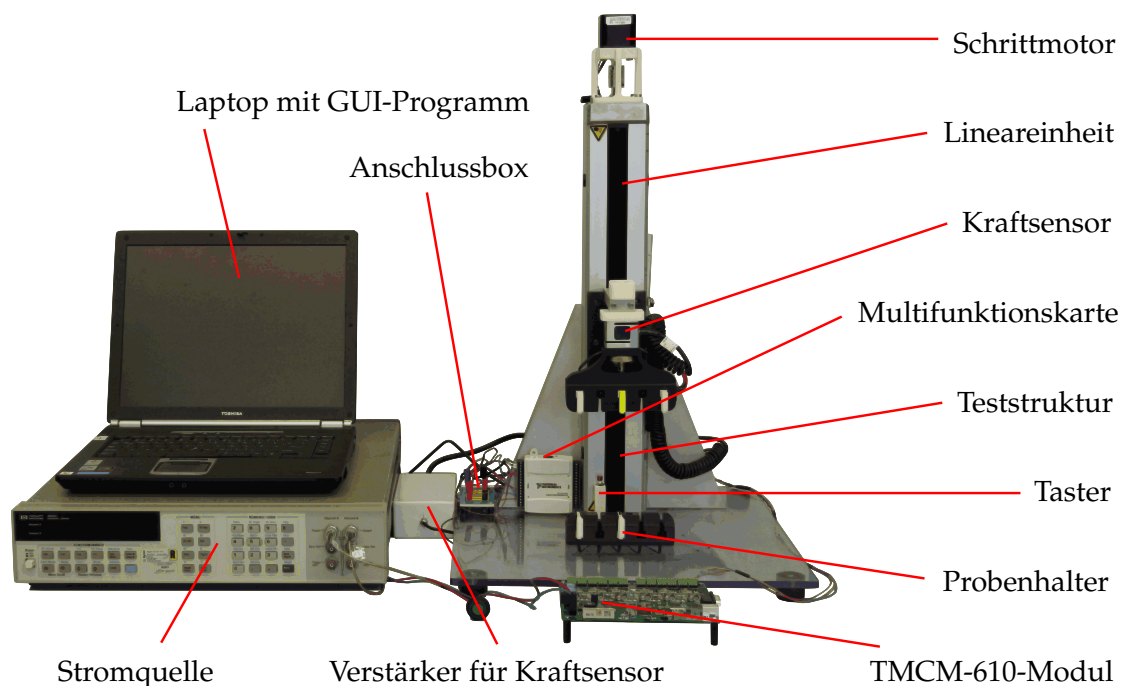


Abbildung 5.46: Widerstands-Dehnungs-Messplatz zur Dehnung von Teststreifen bei gleichzeitiger Widerstandsmessung [5, S. 24]

Im Rahmen der Kalibrierung des Messplatzes wurden Festwiderstände bis $\sim 5,62 \text{ k}\Omega$ vermessen. Es ergab sich eine Einzelwert-Messgenauigkeit von $\pm 3 \text{ }\Omega$ und eine systematische Abweichung von $159 \text{ }\Omega$ (siehe Abbildung 5.48).

5.4.10 Bioverträglichkeit

WST-1, BrdU und direkter Zellkontakt

Die Untersuchung des Einflusses der Materialien und Elektroden auf die Zellvitalität und Zellteilung der humanen Lungen-Fibroblasten ergab die in Abbildung 5.49 dargestellten Ergebnisse. Sowohl der Träger, als auch die Leiterbahn zeigten keine Verringerung der beiden Parameter im Vergleich zur Zellkontrolle. Elektrodenkontakt und elektrischer Leitkleber bedingten eine leichte Abschwächung des Stoffwechsels auf $(93,0 \pm 4,3) \%$ bzw. $(88,0 \pm 3,3) \%$. Die Zellteilung war bei diesen Materialien um $(18,0 \pm 4,3) \%$ bzw.

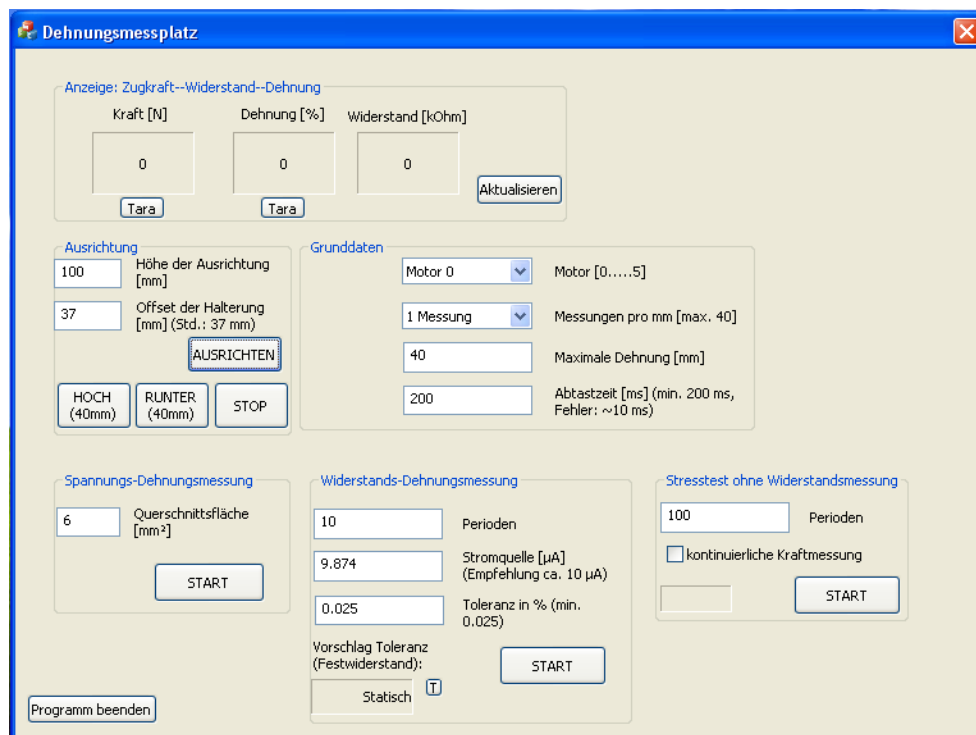


Abbildung 5.47: Benutzeroberfläche des Widerstands-Dehnungs-Messplatzes mit mehreren Untersuchungsmöglichkeiten: 1) Untersuchung des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit der Dehnung (Angabe: eingespeister Strom, Toleranzbereich zur Definition des Gleichgewichtszustandes, Periodenzahl); 2) Bestimmung der dehnungsabhängigen mechanischen Spannung (Angabe: Probenquerschnitt); 3) Zyklische Dehnung und Relaxation ohne Widerstandsmessung (Angabe: Periodenzahl).

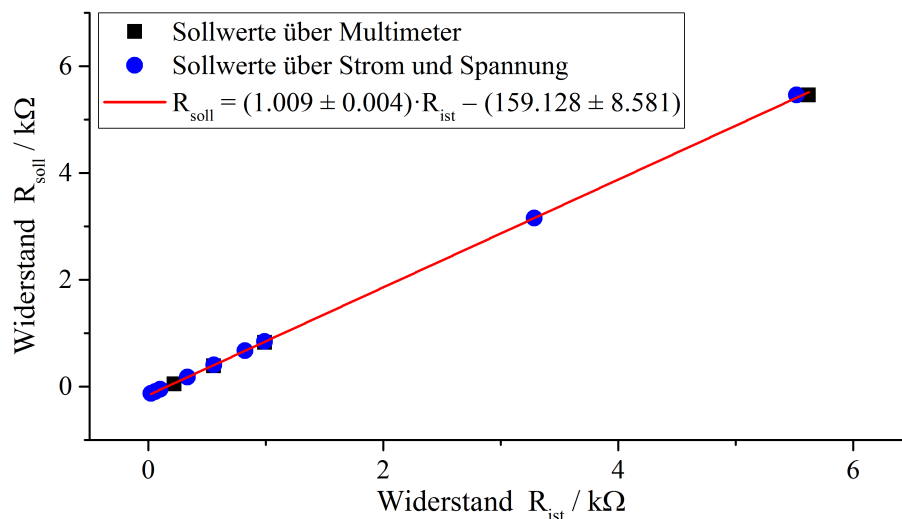


Abbildung 5.48: Mit dem Widerstands-Dehnungs-Messplatz ermittelte Kalibrierkurve, Festwiderstände gegenüber ihren Sollwerten [46, S. 34]

($39,0 \pm 2,3$) % gesenkt. Die Kupfer-LCP-Kontaktplättchen hatten eine toxische Wirkung auf die Zellen. Es konnte weder Stoffwechsel noch Zellteilung nachgewiesen werden. In Kombination zu einer Gesamtstruktur wurde jedoch lediglich der Stoffwechsel auf ($83,0 \pm 3,9$) % reduziert. Die Zellteilung betrug ($102,0 \pm 6,3$) %. Der Einfluss der die Zellvitalität reduzierenden Faktoren konnten demzufolge durch die Kombination der Materialien zu einer Gesamtstruktur stark reduziert werden.

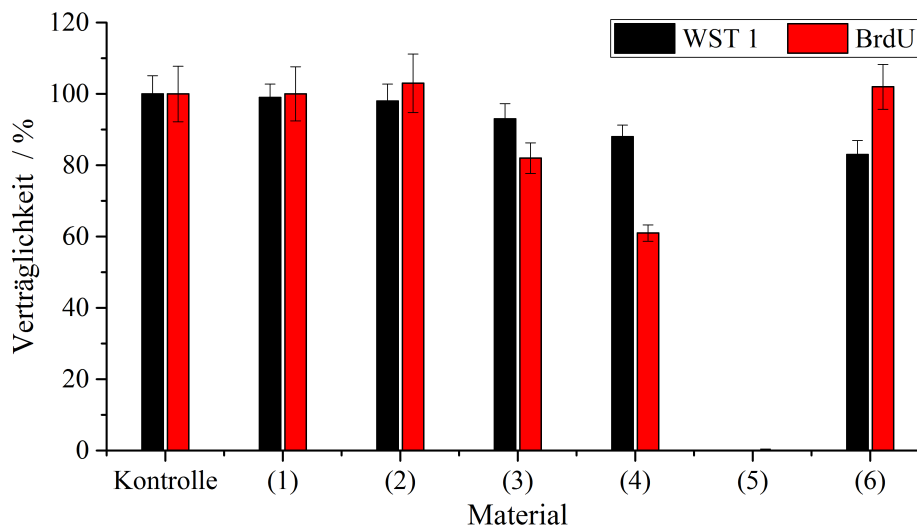


Abbildung 5.49: *In-vitro*-Zytotoxizitätstests der Elektrodenmaterialien: Träger (1), Leiterbahn (2), Elektrodenkontakt (3), leitfähiger Klebstoff (4), Kupfer-LCP-Kontaktplättchen (5) und Gesamtstruktur (6) im Vergleich zur Zellkontrolle (Kontrolle)

In direktem Kontakt konnten keine chemischen Beeinflussungen der Zellen durch die PDMS-Komposite festgestellt werden. Die Kupfer-LCP-Kontaktplättchen zeigten auch hier eine schwere zytotoxische Wirkung auf die Zellen. Durch die Verbindung der Materialien zu einer Gesamtstruktur konnten diese negativen Auswirkungen eingedämmt werden [19]. Allerdings kam es durch die Bewegung der Proben im Bereich der Elektrodenkontakte zu mechanischer Belastung und Schädigung der Zellen (vgl. Abbildung 5.50). Die Zellen zeigten die in Tabelle 5.13 zusammengefassten Reaktionen auf die jeweiligen Materialien bzw. die Gesamtstruktur.

Besiedlung mit Kardiomyozyten

Die um ein zweigeteiltes Reservoir ergänzten miniaturisierten Elektroden konnten erfolgreich mit Kardiomyozyten besiedelt werden (Abbildung 5.51). Die ermittelten Periodenlängen zwischen den Kontraktionen sind für drei Elektroden und die Kontrolle in Abbildung 5.52 dargestellt.

In den Abbildungen 5.53 und 5.54 sind einzelne Potentialverläufe in Bezug zu den aus den zugehörigen Videos ermittelten Zellkontraktionen dargestellt. Die in Abbildung 5.53 gezeigten Aufnahmen der Elektrode 1 sind am dritten Tag nach der Zellbesiedelung

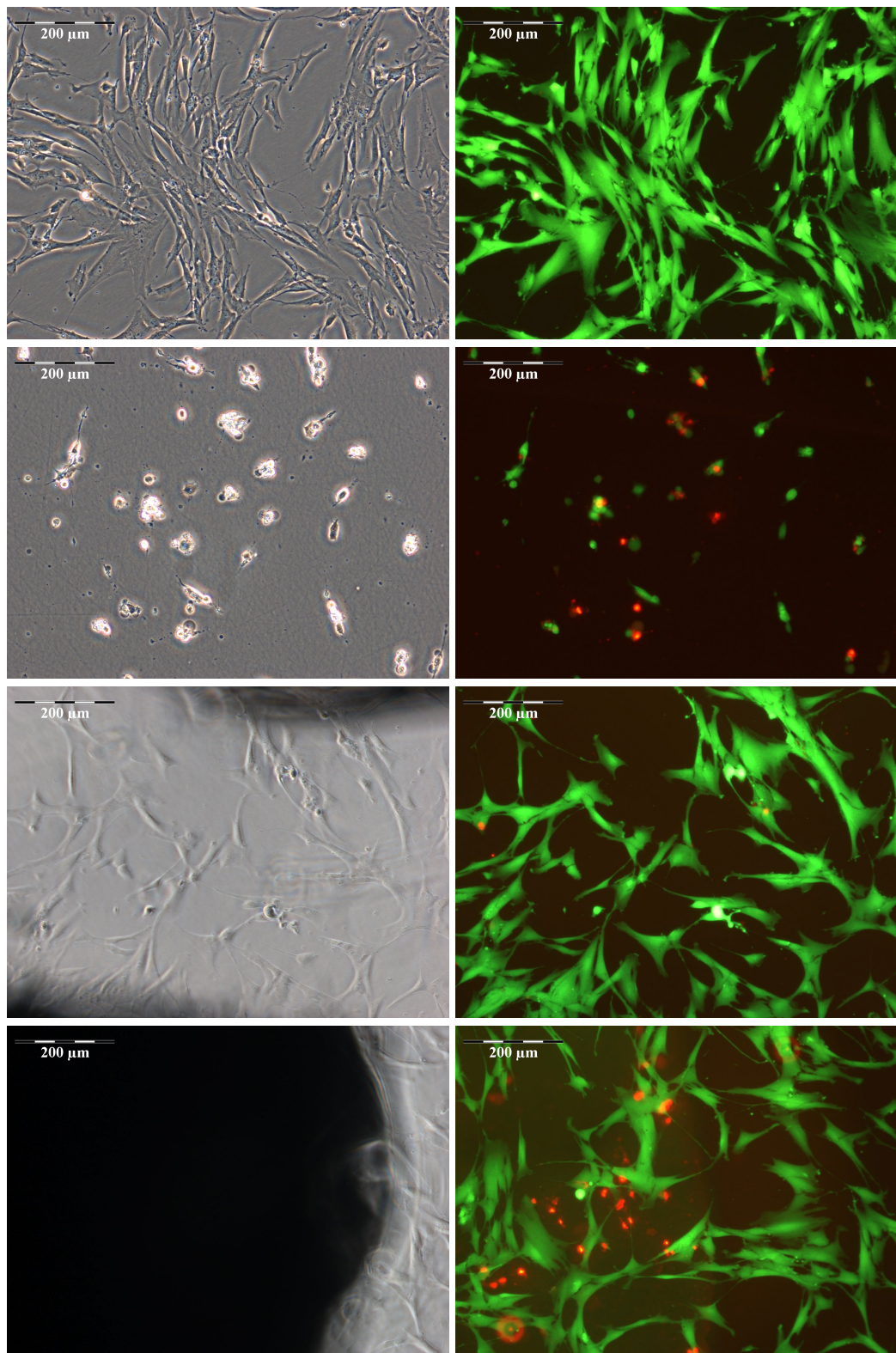


Abbildung 5.50: Durchlicht-Phasenkontrast-Bilder (links) und Fluoreszenz-Bilder der Lebend (grün)/Tot (rot)-Färbung (rechts, FDa und PId überlagert); Reihe 1: Negativ-Kontrolle, Reihe 2: Positiv-Kontrolle, Reihe 3: Unter Gesamtstruktur, Reihe 4: Unter Gesamtstruktur am Rand des Elektrodenkontakts (vgl. Tabelle 5.13)

Tabelle 5.13: Ergebnisse des direkten Zellkontakttests mit humanen Lungen-Fibroblasten; Negativkontrolle: Kulturmedium, Positivkontrolle: 0,2 % 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA); Reaktivität (keine – gering – leicht – mittel – schwer), Grad (0 – 4, gemäß USP-23) [19]

Material	Morphologie	Reaktivität	Grad
Negativkontrolle	typisch	keine	0
Positivkontrolle	verändert	gering	1
Träger	typisch	keine	0
Leiterbahn	typisch	keine	0
Elektrodenkontakt	typisch	keine	0
Leitkleber	typisch	keine	0
Gesamtstruktur	überwiegend typisch	keine	0
	Geschädigte Zellen im Randbereich der Elektrodenkontakte	gering	1
Cu-LCP-Kontaktplättchen	Schädigung der Zellmembranen in unmittelbarer Probennähe, zum Petrischalenrand typisch	schwer	4

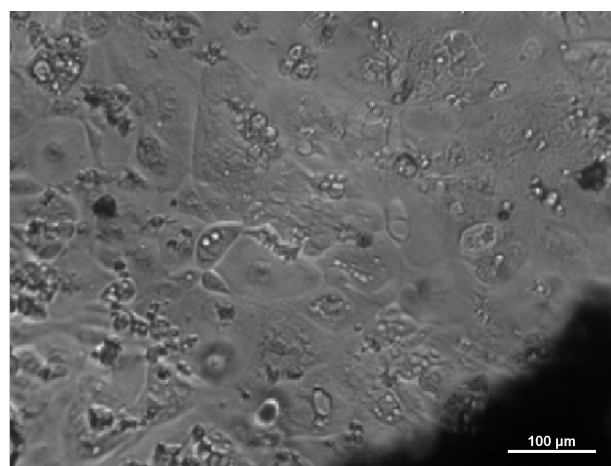


Abbildung 5.51: Links: Transmissionsmikroskopische Aufnahme von Kardiomyozyten auf Träger neben Elektrodenkontakt einer miniaturisierten PDMS-Elektrode (unten rechts, Elektrode 3, Tag 7) [18]

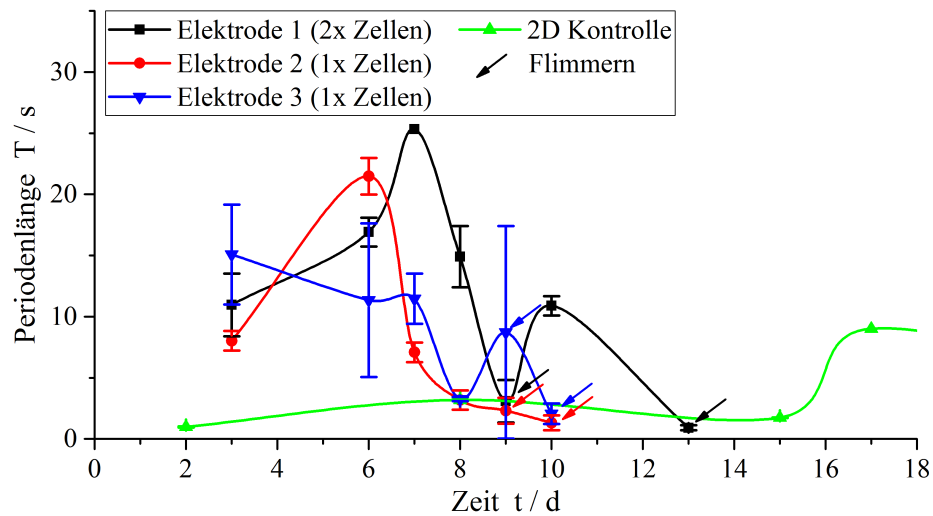


Abbildung 5.52: Rechts: Periodenlängen der Kontraktionen von Kardiomyozyten auf miniaturisierten PDMS-Elektroden (aus Videoanalyse) über der Zeit; Pfeile markieren asynchrone Kontraktionsmuster im Bildausschnitt [18]

direkt nacheinander entstanden. Die zunächst kurzen Periodenlängen der im Video 1 (Abbildung 5.53, links) kontrahierenden Zellen betrugen im Durchschnitt $(6,7 \pm 1,2)$ s. Die langsameren Kontraktionen im Video 2 (Abbildung 5.53, rechts) hatten eine mittlere Periodendauer von $(15,3 \pm 1,2)$ s. Dem gegenüber lagen die ausgeprägten Potentialmaxima (Potential 1 und 2) im Durchschnitt $(13,5 \pm 3,2)$ s auseinander. Unter Berücksichtigung der schwächeren Peaks lag eine Intensitätsmaximierung mit der Periode

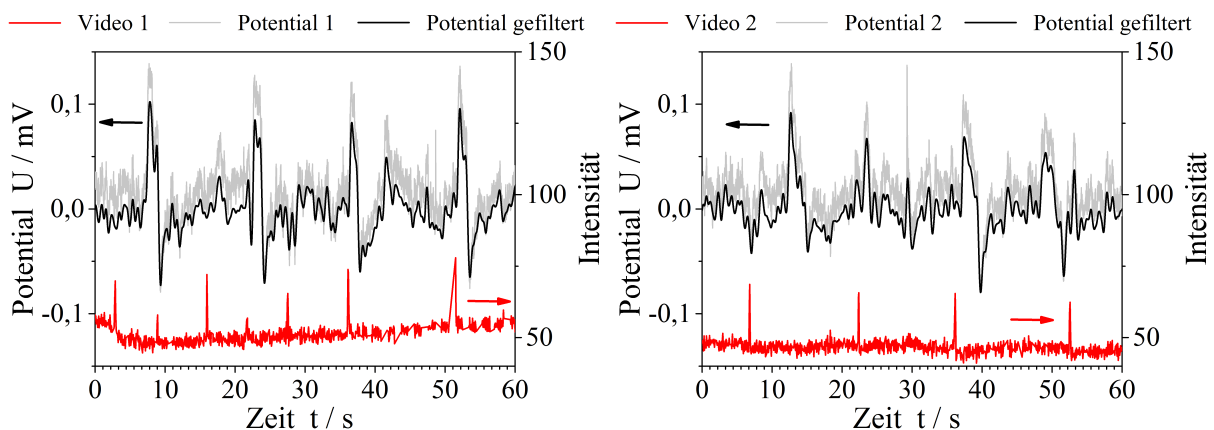


Abbildung 5.53: Gegenüberstellung von kontraktionsbedingten Intensitätsveränderungen in Videos (auf 60 s reskaliert) und mittels PDMS-Elektroden zeitgleich aufgenommenen Potentialverläufen (Rohdaten und gefiltertes Signal) von Kardiomyozyten auf einer PDMS-Elektrode; Signale der Elektrode 1 (2x Zellen) an Tag 3 aus zwei kurz nacheinander durchgeführten Aufnahmen; Filter für Potentiale: Tschebyscheff Bandpass Typ I (0,075 Hz bis 1,3 Hz); Pfeile verweisen auf Bezugsachsen

($6,4 \pm 2,5$) s vor. Die Graphen in Abbildung 5.54 zeigen entsprechende Zusammenhänge der Elektrode 2 an zwei aufeinanderfolgenden Tagen. In der Darstellung der Aufnahme am Tag 7 (Abbildung 5.54, links) sind hochfrequente Signale zu erkennen, deren zeitliche Abstände auffallend synchron zu den Zellkontraktionen im Video waren. Am achten Tag (Abbildung 5.54, rechts) konnten keine Potentiale mehr erfasst werden, die dem Kontraktionsrhythmus im Video entsprachen. Statistisch konnten die Zusammenhänge nicht nachgewiesen werden.

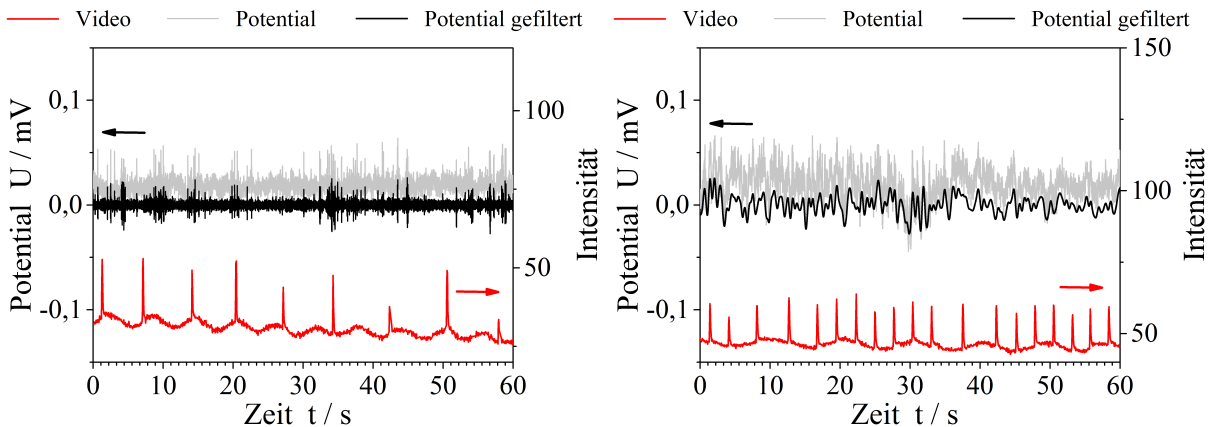


Abbildung 5.54: Gegenüberstellung von kontraktionsbedingten Intensitätsveränderungen in Videos (auf 60 s reskaliert) und mittels PDMS-Elektroden zeitgleich aufgenommener Potentialverläufe (Rohdaten und gefiltertes Signal) von Kardiomyozyten auf einer PDMS-Elektrode; Signale der Elektrode 2 (1x Zellen) an Tag 7 (links) und 8 (rechts); Filter für Potentiale: Tschebyscheff Bandpass Typ I (Tag 7: 30 Hz bis 100 Hz, Tag 8: 0,075 Hz bis 1,3 Hz); Pfeile verweisen auf Bezugsachsen

5.5 Applikation

Mit den miniaturisierten Elektroden konnte ein Oberflächen-EMG am *musculus abductor pollicis brevis* der rechten Hand abgeleitet werden. Das entsprechende Signal ist in Abbildung 5.55 im Vergleich zum Signal einer Standard-Ag/AgCl-Elektrode dargestellt. Mit den makroskopischen und miniaturisierten PDMS-Elektroden wurde ein EKG aufgenommen und im Vergleich mit Standard-Ag/AgCl-Elektroden in Abbildung 5.56 dargestellt. Die erfassten Signale zeigen die gleiche Höhe der R-Zacke. Auch die darauf folgende T-Welle konnte von allen Elektroden erfasst werden. Die P-Welle war bei beiden PDMS-Elektroden und der Ag/AgCl-Elektrode stark von Rauschen überdeckt. Diese Störung war systematischer Natur und betraf alle Elektroden in gleichem Maße.

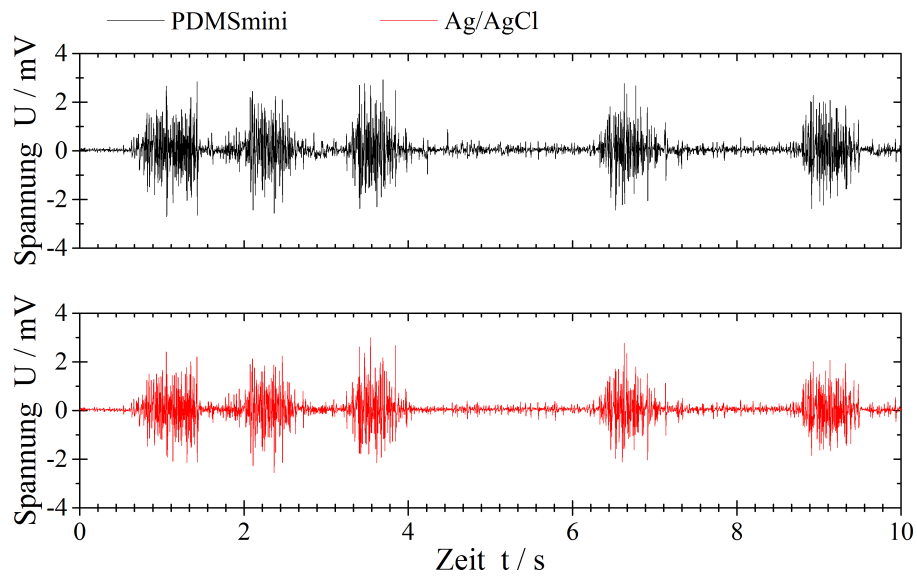


Abbildung 5.55: Oberflächen-EMG am rechten Daumen (*musculus abductor pollicis brevis*) abgeleitet mit miniaturisierten PDMS-Elektroden (PDMSmini) und Ag/AgCl-Elektroden (Parameter: 10 Hz bis 5 kHz, 50 Hz Filter) [19]

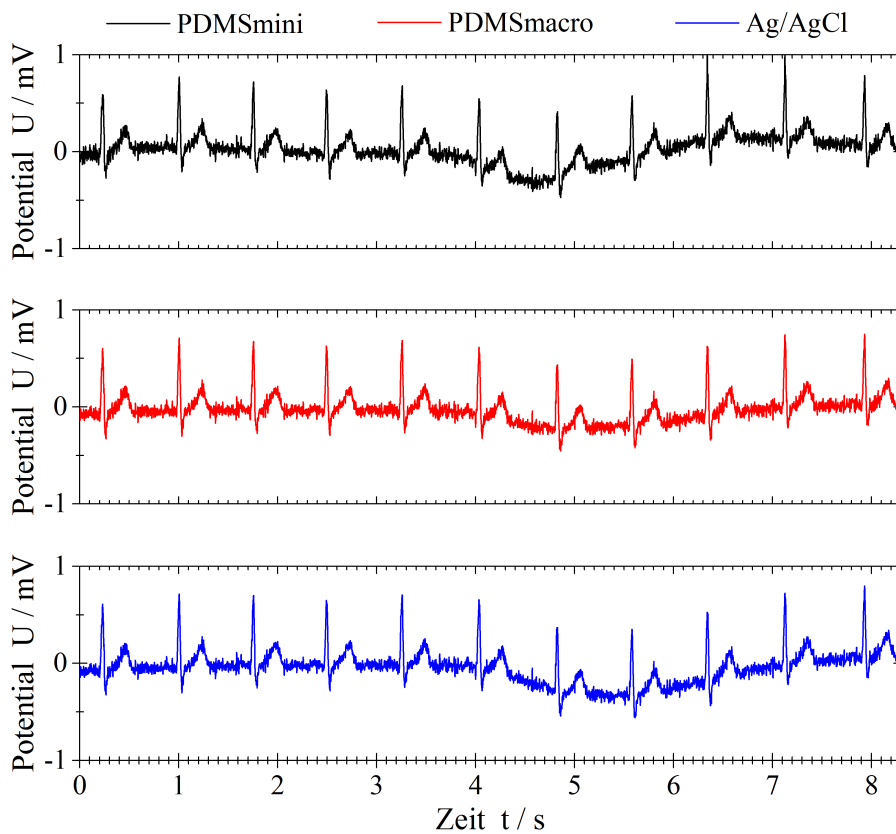


Abbildung 5.56: Vergleich von EKG-Signalen (Einthoven I), erfasst mit: miniaturisierter PDMS-Elektrode (PDMSmini), makroskopischer PDMS-Elektrode (PDMSmacro), Standard-Silber-Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl) [18]

5.6 Modellierung

Zur Beschreibung der physikochemischen Prozesse an der Oberfläche der PDMS-Elektroden werden im Folgenden zunächst die Leitungsmechanismen im Elektrodenkontakt beschrieben. Daraus wird anschließend ein Modell hergeleitet und anhand von Impedanzspektren überprüft.

5.6.1 Leitungsmechanismen

Die Konzentration der Glimmer-Partikel im Elektrodenkontakt wurde so gewählt, dass sich ein vollständiges Perkulationsnetzwerk ausbildet. Die halbleitend beschichteten Partikel sind plättchenförmig und unregelmäßig geformt. Es kommt daher sowohl zu kapazitiven als auch zu induktiven Effekten im Elektrodenkontaktmaterial (vgl. Unterabschnitt 5.4.6). An den Kontaktstellen der halbleitenden Beschichtung aneinandergrenzender Partikel im Komposit kommt es aufgrund elektrostatischer Abstoßung zu Raumladungszonen. An der Oberfläche der Proben entsteht sowohl beim Kontakt mit dem Elektrolyten als auch an der Kontaktierung ein Halbleiter-Leiter-Übergang. Die Strom-Spannungskennlinie der miniaturisierten Elektroden zeigt einen Verlauf, welcher auf das Vorhandensein von Oberflächenzuständen schließen lässt (vgl. Abbildung 5.39 in Unterabschnitt 5.4.8, mit Abbildung 1.7 in Unterabschnitt 1.2.3) [19]. Ein Blick auf die Oberfläche des Elektrodenkontaktes (Abbildung 5.13, rechts) zeigt eine sehr heterogene Struktur, die auch elektrisch zu einer heterogenen Potentialverteilung führt.

5.6.2 Modellentwicklung

Geddes-Baker-Modell

Das Geddes-Baker-Modell konnte nicht zur Beschreibung der Vorgänge an der Grenzschicht zwischen PDMS-Elektrode und Elektrolyt herangezogen werden [19]. Die Ergebnisse der Anpassung der Modellparameter an die Spektren sind in Abbildung 5.57 dargestellt.

Erweiterung des Standard-Modells

Ein Vergleich der aufgeführten Mechanismen mit den in Abschnitt 1.2 ausgeführten Beschreibungsmöglichkeiten führte zu der in Abbildung 5.58 gezeigten Modellierung durch ein Ersatzschaltbild. Die links im Schaltbild zu findende Parallelschaltung aus der Serienschaltung der Spule L_{PN} und des Widerstands R_{PN} mit dem Kondensator C_{PN} begründet sich durch eine Vermischung der Effekte für Partikelnetzwerke in gefüllten Polymeren. Der rechte Teil des dargestellten Schaltbildes ergab sich auf Basis des Halbleiter-Elektrolyt-Kontakts sowie des Einflusses der Oberflächenstruktur. Ein

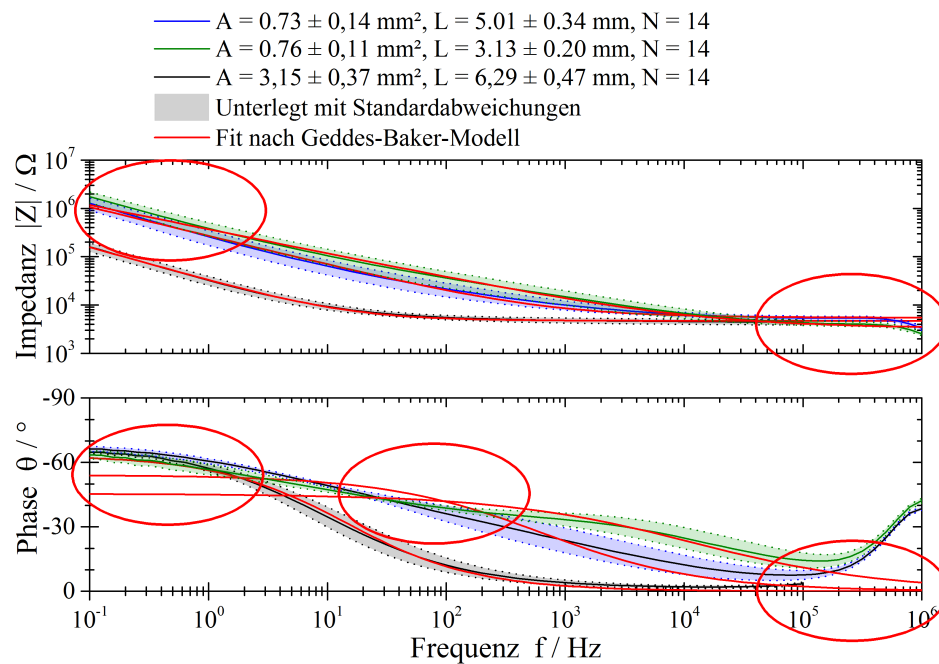


Abbildung 5.57: Anpassung des Geddes-Baker-Modells an Impedanzspektren von Fingerstrukturen aus dem Elektrodenkontaktmaterial; Abweichungen rot umkreist

Widerstand zur Beschreibung der faradayschen Prozesse konnte aufgrund seiner Größe in der Modellierung entfallen [19].

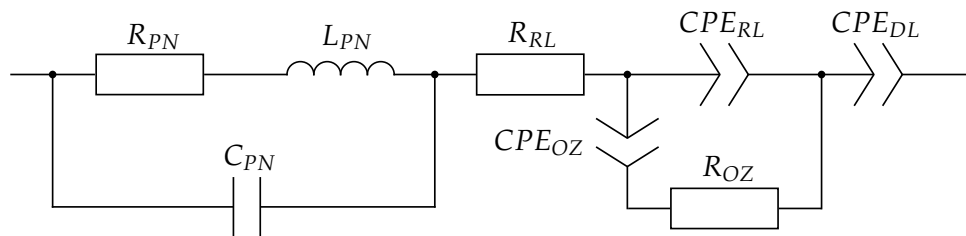


Abbildung 5.58: Modell zur Beschreibung des elektrischen Verhaltens von Fingerstrukturen aus Elektrodenkontaktmaterial an der Phasengrenze zu NaCl [nach 19]

Wie in Abbildung 5.59 dargestellt ist, ermöglichte das entworfene Modell eine gute Anpassung an die aufgenommenen Impedanzspektren.

In Tabelle 5.14 sind die Parameter zur Modellierung aufgeführt. Die Induktivität des Partikelnetzwerkes $L_{PN}(l)$ und der Widerstand desselben $R_{PN}(l)$ nahmen mit zunehmender Probenlänge zu. Die Kapazität zwischen den Partikeln $C_{PN}(l)$ folgte einem zur Probenlänge indirekt proportionalem Trend. Der Widerstand der Raumladungszone $R_{RL}(A)$ und der für die Besetzung der Oberflächenzustände $R_{OZ}(A)$ war bei großen Oberflächen deutlich geringer als bei kleinen. Der kapazitive Parameter des Konstantphasenelements der Raumladungszone $T_{CPE_{RL}}(A)$ besaß bei großer Oberfläche einen deutlich größeren Wert als bei den kleineren. Selbiges galt für die Konstantphasenelemente der Oberflä-

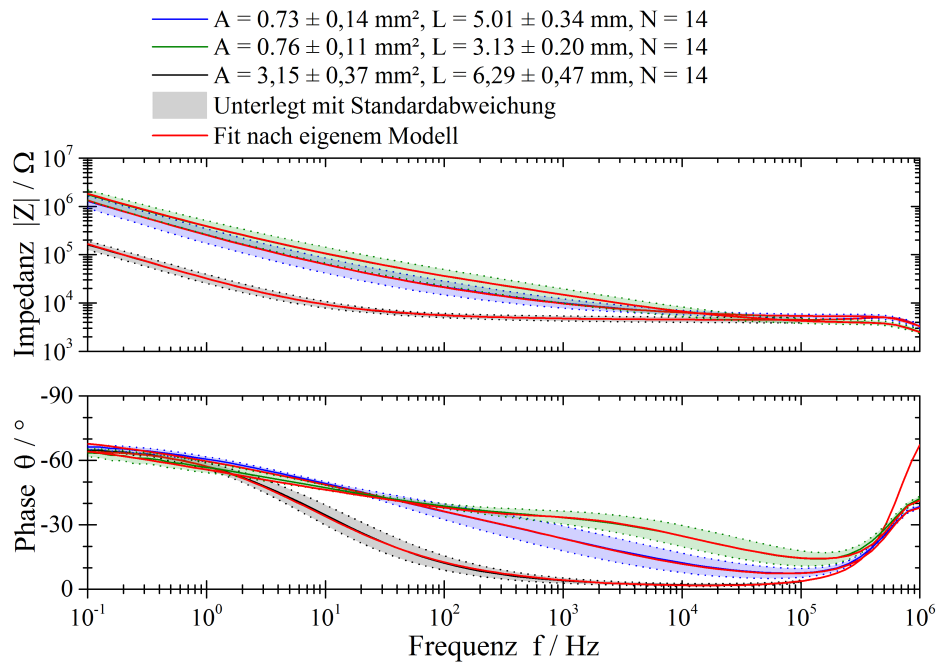


Abbildung 5.59: Anpassung des in Abbildung 5.58 dargestellten Modells an Impedanzspektren von Fingerstrukturen aus Elektrodenkontaktmaterial [19]

chenzustände $CPE_{OZ}(A)$ und der Doppelschicht im Elektrolyten $CPE_{DL}(A)$. Einzig für die Proben kleiner Fläche lagen $R_{RL}(A)$ und $R_{OZ}(A)$ relativ weit auseinander. Zudem lag bei diesen Parametern und auch bei $T_{CPE_{OZ}}(A)$ zwischen den beiden Werten für kleine Flächen ein zum plausiblen, globalen Verhalten gegenläufiger Trend vor.

Tabelle 5.14: Parameter zur Anpassung des in Abbildung 5.58 dargestellten Modells an Impedanzspektren von Fingerstrukturen aus dem Elektrodenkontaktmaterial

Länge L	6,29 mm	5,01 mm	3,13 mm
Fläche A	3,15 mm ²	0,73 mm ²	0,76 mm ²
L_{PN}	0,764 mH	0,521 mH	0,360 mH
R_{PN}	4,106 kΩ	2,980 kΩ	2,058 kΩ
C_{PN}	66,55 pF	103,80 pF	145,40 pF
R_{RL}	0,185 kΩ	1,839 kΩ	1,091 kΩ
R_{OZ}	0,106 kΩ	5,389 kΩ	4,377 kΩ
T_{CPE_{RL}}	3,444 μF	1,227 μF	0,507 μF
P_{CPE_{RL}}	0,541	0,839	0,748
T_{CPE_{OZ}}	7,609 μF	0,213 μF	0,733 μF
P_{CPE_{OZ}}	0,916	0,934	0,946
T_{CPE_{DL}}	39,136 μF	3,610 μF	1,755 μF
P_{CPE_{DL}}	0,458	0,454	0,458

6 Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Arbeit in Bezug zur Literatur gebracht und diskutiert. Es werden Anwendungen vorgestellt und mögliche Wege zur weiteren Bearbeitung des Themas skizziert.

6.1 Ergebnisse im Vergleich zur Literatur

In der vorliegenden Arbeit werden Methoden zum Aufbau von Elektroden auf Basis von PDMS beschrieben. In der Literatur wurden in den letzten Jahren Ergebnisse ähnlicher Entwicklungen veröffentlicht. Eine von Blau et al. [14] beschriebene Methode zum Aufbau von Mikroelektrodenarrays diente als Grundlage für die Entwicklung des adaptierten Replica-Molding-Verfahrens. Es weicht insofern ab, als dass die zum Herstellen der Basisfolie verwendete Mastervorlage über Rapid-Prototyping anstatt mittels eines lithographischen Prozesses hergestellt wird. Die gegossene Folie kann deswegen nicht in der Dicke hergestellt werden, wie es in der Literatur dargestellt ist. Entsprechend müssen die zur Kontaktierung vorgesehenen Stellen manuell freigestellt werden, nachdem die Folie vom Master getrennt wurde. In [14] wird hingegen beschrieben, dass diese Kontaktstellen durch Erhöhungen im Master beim Guss frei bleiben. Die Verwendung von Rapid-Prototyping-Mastern hatte den Vorteil, dass durch die Vermeidung von Lithographiemasken Änderungen in der Formgebung sehr schnell umgesetzt werden konnten. Die leitfähigen Komponenten der Arrays nach [14] bestehen aus intrinsisch leitfähigem PEDOT:PSS. Auch die Verwendung von mit Graphit gefülltem PDMS wird beschrieben. In [17] wird gezeigt, dass sich Kohlenstoff-Nanoröhrchen als Füllstoff in PDMS besser für die Verwendung als Leiter in PDMS-Elektroden eignen. Sie verursachen einen bei geringen Dehnungen des Komposits dehnungsunabhängigen Widerstand. CNT-gefülltes PDMS legt als Elektrodenkontakt allerdings ein sehr kapazitives Verhalten an den Tag. Damit werden Ergebnisse aus [58] bestätigt. Eine Beschichtung mit PEDOT:PSS reduziert die Impedanz der Elektrode deutlich. Dies passt zu den in [14] dargestellten Ergebnissen, nach denen dem Graphit-gefüllten PDMS ein metallisches Verhalten bescheinigt wird. Elektroden aus PEDOT:PSS zeigen auch in [14] bei niedrigen Frequenzen eine nahezu konstante und deutlich geringere Impedanz. Weiterhin werden in [44] Mikroelektrodenarrays auf einem PDMS-Träger beschrieben. Die leitfähigen Strukturen bestehen jedoch aus Platin und sind teilweise mit PEDOT:PSS beschichtet. In der vorliegenden Arbeit wird der Elektrodenkontakt aus gefülltem PDMS gefertigt. Wie auch durch die Beschichtung mit PEDOT:PSS verbessert die Verwendung von Glimmer-PDMS

die schlechten Übergangseigenschaften von CNT-PDMS-Elektroden. Die Impedanz der Elektrodenkontakte aus Glimmer-PDMS ist für Frequenzen unter 1 kHz geringer als die des CNT-gefüllten PDMS. Zudem hat das Material einen geringeren Elastizitätsmodul als PEDOT:PSS, was der Strukturkompatibilität zugutekommt.

In [101] wird ein CNT-PDMS-Komposit für die Fertigung von mikrostrukturierten Oberflächelektroden verwendet. Dessen Herstellung beinhaltet die Verwendung von Toluol zur Verdünnung des Komposits. Zur Dispersion dient in [101] ein Ultraschallgenerator. Die Vernetzerkomponente wird dabei als letzte Zutat beigemengt. Auf Lösungsmittel sollte in der vorliegenden Arbeit verzichtet werden, da ihre vollständige Entfernung nicht nachgewiesen werden konnte. Dadurch ist das unvernetzte Komposit in der eigenen Arbeit zu hochviskos um die Vernetzerkomponente als letztes dazuzugeben. Dieses Vorgehen hätte deren ungleichmäßige Verteilung in der Mischung mit sich gebracht. Aus diesem Grund werden zunächst die A- und B-Komponente des Silikons vermischt, bevor die weiteren Zutaten zugegeben werden. Die relativ hohe Viskosität des Komposits macht eine Mikrostrukturierung unmöglich. In [101] wird zudem die spezifische Leitfähigkeit des Kompositmaterials bei Füllstoffkonzentrationen von 0 % bis 13 % beschrieben. Durch den Verzicht auf Lösungsmittel im Komposit zeigen die eigenen Ergebnisse eine um den Faktor ~ 20 höhere Leitfähigkeit.

In [64] wird ein strukturkompatibler elektrischer Schaltkreis beschrieben. Dabei wird das in dieser Arbeit zur Verdünnung verwendete Silikon eingesetzt. Durch die Verbindung metallischer und halbleitender Komponenten mit einem Silikonträger werden allerdings innere Spannungen hervorgerufen. Die Leiterbahnen sind mäanderförmig verlegt, wodurch eine anisotrope Dehnbarkeit der Gesamtstruktur erreicht wird. Die geringe Dicke der Materialien gewährleistet, dass die Struktur den Bewegungen der Haut folgen kann. Auch zur Kontaktierung werden in der Literatur Metalle in direkte Verbindung mit dehnbarem, leitfähigem PDMS gebracht (Metallclips) [14][58]. Eine Langzeitnutzung in bewegtem Gewebe ist unter diesen Bedingungen wahrscheinlich nicht möglich. Durch die Verwendung von Komponenten mit gleichen Elastizitätsmoduln und einem leitfähigen Klebstoff als Haftvermittler zwischen Metall und Polymer weisen die Strukturen in der vorliegenden Arbeit diese Einschränkungen nicht auf.

6.2 Nutzung des theoretischen Ansatzes

Die elektrischen Eigenschaften der aufgebauten Elektroden konnte mittels Impedanzspektroskopie untersucht werden. Entsprechend wurde die Beschreibung des Verhaltens der Phasengrenzschicht zwischen leitfähigem PDMS und einer isotonischen NaCl-Lösung über ein Ersatzschaltbild durchgeführt. Das vorgestellte Modell des Gesamtsystems basiert auf den in den theoretischen Grundlagen vorgestellten Zusammenhängen. Die Komponenten des Ersatzschaltbildes repräsentieren demnach reale physikoche-

mische Vorgänge an der Grenzschicht und deren kumulierten Auswirkungen auf die Elektrodeneigenschaften. Die Modellparameter wurden derart gewählt, dass die berechneten Kurven gut mit den gemessenen Impedanzspektren übereinstimmten. Es konnte jedoch festgestellt werden, dass sowohl variierende Parametergrößen als auch gänzlich andere Modelle gute Übereinstimmungen mit den Spektren hervorbrachten. Im Hinblick auf die Plausibilität des Modells selbst sowie der Zusammenhänge der gewählten Parametergrößen mit der Probengeometrie stellt das gewählte Modell eine sehr wahrscheinliche Beschreibung der Vorgänge an der Phasengrenze dar.

6.3 Fertigung

Der Fertigungsprozess der PDMS-Elektroden setzt sich aus mehreren Schritten zusammen. Zunächst wird die Anzahl von Trägerfolien hergestellt, die es erlaubt alle weiteren Herstellungsschritte bis zur Verkapselung der Leiterbahn ohne Unterbrechungen an einem Tag durchzuführen. Diese umfassen die Herstellung des Leitermaterials, die Plasmaaktivierung der Folienoberfläche, die Vorbereitungen zum Freistellen der Kontakte, den Rakelprozess zur Strukturierung der Leiterbahn und die Verkapselung der Elektrodenrückseite bis zum Start der Vernetzung durch Einbringen der Strukturen in den Ofen. Das Zeitfenster ist dadurch bedingt, dass mit der Herstellung des Leitermaterials dessen Vernetzungsprozess beginnt. Außerdem reduziert sich durch den Kontakt zur Luft mit der Zeit die durch die Plasmaaktivierung erreichte Hydrophilisierung der Oberfläche. Auch weitere Einflüsse auf die Hydrophilisierung (z.B. Kontakt von Schablone und Oberfläche, Bewegung des Leiterbahnmaterials beim Rakelprozess) sind nicht auszuschließen. Dennoch müssen zwischen Oberflächenaktivierung und Rakelprozess die vorbereitenden Prozessschritte für die spätere Freistellung der Kontaktflächen durchgeführt werden. Diese Vorbereitung ist sehr zeitaufwändig.

Eine iterative Herstellung, bei dem nacheinander jede Folie den vollständigen Prozess durchläuft, hätte den Vorteil gehabt, dass der Rakelprozess für jede Folie unter den gleichen Bedingungen hätte durchgeführt werden können. Allerdings wäre zur Vermeidung von Überschüssen die Herstellung sehr kleiner Leitermaterialmengen nötig gewesen. Damit wären durch die Wägung sehr kleiner Massen und entsprechend hoher relativer Schwankungen Abweichungen in Beschaffenheit und Leitfähigkeit des Materials zwischen den verschiedenen Chargen wahrscheinlicher gewesen. Im Gegensatz dazu wäre bei gleichzeitiger Verwendung aller Trägerfolien die Zeit von Plasmaaktivierung bis Verkapselung zwischen der zuerst bearbeiteten und der letzten Struktur sehr unterschiedlich gewesen. Hingegen bestünde die Möglichkeit alle Strukturen mit dem gleichen Leitermaterial herzustellen, was eine höhere Reproduzierbarkeit der materialbedingten elektrischen Eigenschaften mit sich brächte. Im Vergleich zum iterativen Prozess wäre die Herstellungsdauer mehrerer Strukturen durch das Vermeiden mehrfacher Wege

deutlich kürzer, was eine Erhöhung der Probenzahl möglich machte. Es wurde daher ein Kompromiss zwischen beiden Varianten gewählt, indem nach der Herstellung des Leitermaterials je zwei Folien bis zur Verkapselung der Leiterbahn aufgebaut werden, bevor die Oberfläche des nächsten Paares aktiviert wird. Alle Strukturen werden im Anschluss gleichzeitig zur Vernetzung in den Ofen gestellt. Dadurch kann einerseits eine größere Menge des Leitermaterials hergestellt werden, andererseits aber auch die Zeit zwischen Plasmaaktivierung und Verkapselung für alle Folien annähernd konstant gehalten werden.

6.4 Charakterisierung

6.4.1 Elektrische Eigenschaften

Reproduzierbarkeit

Es konnte festgestellt werden, dass die Impedanzspektren der aufgebauten Elektroden relativ stark schwanken. Der Aufbauprozess beinhaltet mehrere mögliche Quellen für diese Abweichungen zwischen gleichartig hergestellten Elektrodenstrukturen.

Die im adaptierten Replica-Molding-Verfahren zu füllenden Negativstrukturen befinden sich in einer relativ weichen Folie. Durch die Rakel wird diese komprimiert. Das manuelle Herstellungsverfahren bringt es mit sich, dass die Anpressdrücke oder Winkel unter denen die Rakel geführt wird, variieren. Dadurch schwankt die Füllhöhe der Kanäle. Zudem wird beim adaptierten Replica-Molding-Verfahren direkt auf der Trägerfolie gerakelt um die Negativstrukturen in der Folie zu füllen. Das dabei zwischen den Kavitäten auf der Folienoberfläche verbleibende Leitermaterial wird unter Lösungsmiteileinsatz manuell wieder entfernt. Mit dem Reinigungsprozess geht auch eine teilweise Abtragung der erwünschten Leiterbahn einher. Bedingt durch die geringe Tiefe der Kavitäten führen beide Prozesse zu relativ starken Schwankungen des Leiterbahnquerschnitts. Dies macht sich umso mehr bemerkbar, je schmaler die zu füllende Kavität ist. Aus diesem Grund ist vermutlich die Verjüngung der Leiterbahn, wie sie in den Abbildungen 5.9 B und 5.11 A gezeigt ist, die Quelle für die teils starken Abweichungen zwischen den beiden Elektroden der in diesem Verfahren hergestellten bipolaren Demonstratoren (Abbildung 5.23). Das Verfahren wurde nicht zur Herstellung der finalen Demonstratoren verwendet.

Auch beim Schablonenverfahren ist das Rakelergebnis druck- und winkelabhängig. Der Prozess benötigt einen gewissen Mindestdruck, damit das Leitermaterial die Schablone bis unter die Fase füllt. Ohne ausreichenden Druck wird das PDMS-Komposit durch den Rakelprozess selbst teilweise wieder aus der Schablone gehoben. Ist der Druck zu niedrig, muss gegebenenfalls nochmals gerakelt werden. Dies, oder wenn der applizierte Druck zu hoch ist, führt dazu, dass sich das Leitermaterial zwischen Träger und Schablone drückt. Wenn das das PDMS-Komposit teilweise an der Schablone haften

bleibt, löst sich das Material beim Heben der Schablone von der Trägerfolie. Es können sich Risse bilden oder Teile der leitfähigen Struktur mit der Schablone entfernt werden. Dennoch besitzen die Elektroden mit einem Durchmesser von 1 cm wie vorgesehen eine Übergangsimpedanz von $< 5 \text{ k}\Omega$. Die kleineren Elektroden übertreffen die Vorgabe von $10 \text{ k}\Omega$ um den Faktor ~ 4 .

Ausführungen zur Kontaktierung makroskopischer Elektroden in [59, S. 91 f.] legen nahe, dass sich zwischen dem Metall und dem leitfähigen Klebstoff generell eine elektrisch isolierende Schicht bildet. Die Wahrscheinlichkeit, eine vollständige oder eine eingeschränkte leitfähige Verbindung zu erhalten, ist demnach abhängig von der Größe der Kontaktplättchen. Durch die Beschichtung mit PEDOT:PSS kann die Ausdehnung der Isolationsschicht verringert werden.

Maximal reversibel übertragbare Ladung

Werden Elektroden zur Stimulation eingesetzt, müssen die Spannungsgrenzen bekannt sein, die das sogenannte Wasserfenster definieren. Außerhalb dieses Spannungsbereiches kann es zu irreversiblen Reaktionen an der Grenzfläche zwischen Elektrodenkontakt und Gewebe kommen [104, S. 59][140]. Die für eine intramuskuläre Stimulation zu übertragende Ladung von $\sim 0,2 \mu\text{C}$ [27] ist bei den bestimmten CIC-Werten mit einer Elektrodengröße von $1,54 \text{ cm}^2$ (makroskopische Elektrode) bzw. $0,14 \text{ cm}^2$ (miniaturisierte Elektrode) möglich. Die miniaturisierte Elektrode kommt mit ihrer Größe von $0,13 \text{ cm}^2$ diesem Wert sehr nah.

Die über zyklische Voltammetrie mit den PDMS-Elektroden erhaltenen Kurvenverläufe zeigen im Gegensatz zu denen von Metallelektroden keine charakteristischen Peaks, die auf Reaktionen an der Oberfläche hinweisen. Auch ein „[steiler] Anstieg des Betrags der Stromstärke“ [104, S. 54] ist in den Diagrammen nicht zu erkennen. Es ist daher keine klare Definition des Wasserfensters möglich, womit andere Indizien zur Bestimmung der maximal reversibel übertragbaren Ladung nötig sind. Die erhaltene positive Spannungsgrenze beschreibt das Einsetzen von Ladungstrennung in der halbleitenden Beschichtung der Füllstoffpartikel. Die negative Spannungsgrenze ist unterhalb der Spannung definiert, bei der erstmalig Indizien für chemische Reaktionen auftreten. Es ist daher möglich, dass die ermittelten Werte für die CIC deutlich kleiner sind, als die tatsächlich maximal reversibel übertragbare Ladung. Für die genauere Bestimmung des Wasserfensters sind weitergehende chemische Untersuchungen notwendig.

Im Rahmen des Pulstest wurden die Spannungsantworten auf die applizierten Strompulse manuell um die jeweilige Access-Spannung korrigiert. Dazu wurde der Widerstand des Elektrolyten und der Zuleitungen R_{EZ} für jeden Datensatz derart bestimmt, dass die nach Gleichung 4.5 berechnete Spannung der Access-Spannung nach [114] entsprach. Der erhaltene Widerstand ist nicht konstant, sondern nimmt mit zunehmender Stimulationsstärke ab. Ein solches Verhalten findet man auch bei Varistoren. Diese werden aus halbleitenden Körnern und anderen weniger leitfähigen Materialien über einen

Sinterprozess hergestellt. An den Kontaktstellen der Halbleiter-Körner bilden sich aufgrund der gegenseitigen Abstoßung der Majoritätsladungsträger Sperrschichten aus. Beim Erhöhen der Spannung werden immer mehr dieser Verarmungszonen geflutet und damit durchlässig. Infolge dessen sinkt der Gesamtwiderstand [47, S. 114 ff.][80]. In gleicher Weise bietet die halbleitende Beschichtung der Glimmerpartikel und deren Kombination mit dem isolierenden Matrixpolymer eine mögliche Erklärung für das dargestellte Verhalten.

6.4.2 Bioverträglichkeit

Im Rahmen der Untersuchung der Zellverträglichkeit wurden in verschiedenen Versuchen unterschiedliche Zelltypen verwendet. Der standardisierte WST-1- sowie der BrdU-Test wurden mit relativ robusten Fibroblasten durchgeführt. Die gleichen Zellen aus derselben Kulturflasche wurden auch für den direkten Zellkontakt-Test genutzt. Der WST-1- und der BrdU-Test zeigen, dass sowohl der Elektrodenkontakt als auch der leitfähige Klebstoff die Zellen beeinflusst. Dennoch treten bei direktem Kontakt der Zellen mit den beiden Materialien keine Reaktion auf. Schädigungen zeigen sich lediglich an den Kanten des Elektrodenkontakts, was sich durch die mechanische Belastung erklären lässt, der die Zellen bei Bewegung der Elektroden ausgesetzt sind. Für beide Tests werden die Proben mit dem Kulturmedium in Kontakt gebracht. Die Unterschiede erklären sich damit, dass für den WST-1- und den BrdU-Test ein Extrakt hergestellt wird. Die Lösung beinhaltet die Konzentration an eventuell ausgespülten Substanzen, die nach 24 h zustande gekommen ist. Beim direkten Zellkontakt steigt die Konzentration der Substanzen erst an und erreicht am Ende des Tests den Wert des Extrakts.

Die auf den miniaturisierten Elektroden angesiedelten Kardiomyozyten schlagen im Vergleich zur Zellkontrolle langsamer und nicht so lang. Dies kann einerseits an der Oberflächenstruktur der Elektroden liegen. Andererseits wurde für die Elektroden eine im Vergleich zur Zellkontrolle sehr viel größere Menge an Kulturmedium verwendet. Auch wurde dieses Medium wöchentlich gewechselt. Dennoch fühlen sich diese sehr empfindlichen Zellen auf den Elektroden wohl. Es konnten über einen Zeitraum von 10 Tagen synchrone, rhythmische Kontraktionen beobachtet werden. Damit können die Elektroden als oberflächenkompatibel angesehen werden.

6.5 Möglichkeiten weiterer Optimierung

6.5.1 Materialien

Die Untersuchungen zur Zytotoxizität der Elektroden als Gesamtstruktur weisen dessen Unbedenklichkeit nach. Dennoch zeigen einzelne Komponenten für sich genommen ein

zellbeeinflussendes Verhalten. Aus diesem Grund werden im Folgenden Optimierungsmöglichkeiten für die einzelnen Materialien dargestellt.

Das Material für den Elektrodenkontakt beinhaltet neben medizinisch zugelassenem PDMS und einem Elektrolytgel für die Verwendung auf der Haut auch einen Silikonverdünner und Halbleiter-beschichtete Partikel. Der Silikonverdünner zeigt in alleiniger Kombination mit dem PDMS in Form des Trägermaterials kein zytotoxisches Verhalten. Entsprechend kann er als unbedenklich eingestuft werden. Dem mit Glimmer-Partikeln gefüllten PMDS wurde in einer 2014 durchgeführten Untersuchung bescheinigt keine relevanten toxikologischen oder biologisch kritischen Schäden an einer Monolage L-929-Zellen herbeigeführt zu haben [122]. Auch die Ergebnisse dieses Tests zeigen bei der Untersuchung des unverdünnten Extraktes eine Reduktion des Zellwachstums um 16,32 %. In ihrer reinen Pulverform wurden die Partikel bisher keiner näheren Betrachtung unterzogen. Eine solche könnte Aufschluss darüber geben, ob einzelne Inhaltsstoffe des Pulvers Zellen beeinflussen.

Im Fall des leitfähigen Klebstoffes wäre eine chemische Untersuchung der Inhaltsstoffe erforderlich um zu evaluieren, in welcher Weise die Zellen beeinflusst werden. Erste Untersuchungen zur Beschaffenheit mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) zeigten keine auffälligen Signale. Die leitfähigen Partikel sind kohlenstoffbasiert und das Matrixpolymer besteht überwiegend aus Silizium und Sauerstoff. Gegebenenfalls ist es notwendig einen neuen Klebstoff zu entwickeln oder alle dem Gewebe zugänglichen Stellen zu kapseln. Die letztere Möglichkeit bedürfte jedoch auch einer partiellen Kapselung des Elektrodenkontaktes.

Zur Kontaktierung können neben Kupfer auch andere Materialien verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde goldbeschichtetes Polyimid untersucht. Eine weitere zu evaluierende Alternative ist beispielsweise Edelstahl. Auch die Verbindung des weiterführenden Kabels mit dem Kontaktplättchen über Schweißen oder Bonden könnte Vorteile gegenüber dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Lötprozess haben. Die Temperaturverträglichkeit der Polymere wäre hierbei ein besonders zu berücksichtigender Faktor.

6.5.2 Fertigung

Im Rahmen der Arbeit wurde versucht eine grenzübergreifende Verbindung zwischen der Trägerfolie und dem Leitermaterial herzustellen. Eine solche konnte nicht reproduzierbar erreicht werden. Bei der Einstellung der Vernetzungsparameter muss ein Kompromiss zwischen einer großen Oberflächenfestigkeit bei einem hohen Vernetzungsgrad (für Rakelprozess) und einer guten grenzübergreifenden Verbindung durch einen niedrigen Vernetzungsgrad gefunden werden. Eine Optimierung der Elektrodenstruktur bestünde daher in einer Fein-Einstellung des Herstellungsprozesses zur Erzielung einer solchen grenzübergreifenden Vernetzung.

Die Reproduzierbarkeit des Rakelprozesses ist durch dessen manuelle Durchführung eingeschränkt. Eine Automatisierung wäre an dieser Stelle sehr hilfreich. Hierfür müsste der Prozess an einer Siebdruckmaschine etabliert werden. Anstelle der Siebe müssten jedoch Schablonen eingesetzt werden. Beim Siebdruck werden die Siebe von der Rakel auf das Substrat gepresst und lösen sich anschließend sofort wieder. Dazu müssen die Siebe jedoch dünn sein. Das wiederum widerspricht den benötigten Leiterdicken. Dünne Metallschablonen ließen sich wahrscheinlich derart verwenden, jedoch müssten dann mehrere Schichten nacheinander aufgebracht werden. Dicke Metallschablonen sind hingegen nicht derart biegsam, als dass die Rakel sie auf das Substrat pressen könnte. Alternative Schablonenmaterialien müssten hinsichtlich ihrer Herstellungskosten und ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber der häufigen Reinigung evaluiert werden.

Ein für alle Verbindungen zwischen PDMS-Leiter und Metall zu lösendes Problem ist die sich zum Metall hin ausbildende Isolierungsschicht. Durch lokale hydrophobe Bereiche auf dem Plättchen könnte die Isolierungsschicht unterbrochen werden, sodass die leitfähigen Partikel das Metall berühren können.

6.5.3 Charakterisierung

Die Notwendigkeit der simultanen Erfassung von Dehnung und elektrischem Widerstand führte zur Entwicklung eines Dehnungsmessplatzes mit entsprechender Funktionalität. Um mit dem Messplatz ermittelte E-Moduln mit der Literatur vergleichen zu können, muss dieser um eine Messeinheit erweitert werden, mit der die Dehnung der Teststrukturen im Bereich mit konstantem Querschnitt optisch bestimmt werden kann. Zudem wäre eine Vier-Punkt-Messung des elektrischen Widerstands von Vorteil, da der Kontaktwiderstand zwischen Metall und leitfähigem PDMS vom Anpressdruck und damit möglicherweise von der Dehnung abhängt. Für eine entsprechende Einspannung wäre der in [46, S. 34 f.] beschriebene Scharnier-Prototyp geeignet. Dieser Adapter zur Befestigung der Teststreifen sieht jeweils vier Kontaktspitzen vor, die zum Potentialabgriff an der Oberfläche der Proben vorgesehen sind. Über diese Methode wäre die Messung von mehreren elektrischen Spannungen, sowohl über die Länge als auch über die Dicke der Teststruktur möglich.

Die vorliegende Arbeit bietet eine Zusammenstellung unterschiedlicher Untersuchungen zur Entwicklung von PDMS-Elektroden. Durch die hohe Komplexität und schwierige Reproduzierbarkeit der Herstellung war es zuweilen nicht möglich hohe Probenzahlen für Charakterisierungsverfahren zu gewinnen. Die Entscheidung für die Optimierung der Kontaktierung durch die Beschichtung mit PEDOT:PSS zulasten einer Plasmaaktivierung der Oberfläche stützte sich daher auf folgenden Tatsachen:

- Ergebnisse:
 - Abwesenheit nicht leitfähiger Strukturen nach Beschichtung mit PEDOT:PSS,
- Plausibilität:
 - Verringerung der Oberflächenspannung von (1862 ± 100) mN/m (Kupfer bei $T = 300$ K [134, S. 53]) auf (73 ± 1) mN/m (PEDOT [103]) gepaart mit einem höheren Leitwert der aufgebauten Elektroden; die mit der Reduktion der Oberflächenspannung verbundene Verschlechterung der Benetzung von PDMS auf Kupfer erlaubt einen besseren Kontakt der leitfähigen Partikel im Silikon zum Metall, da sich das Polymer nicht dazwischen zieht.
 - Erhöhung der Oberflächenspannung durch Plasmaaktivierung gepaart mit einem niedrigeren Leitwert der Elektroden.

Zur Verifizierung der Ergebnisse sollten im Rahmen der Optimierung der Elektroden ergänzende Untersuchungen mit größerer Probenzahl durchgeführt werden.

6.6 Applikation

Es wurden sowohl makroskopische als auch miniaturisierte Elektroden aufgebaut. Beide sind nach dem gleichen Prinzip konstruiert und besitzen neben dem Elektrodenkontakt und der Kontaktierungsstelle eine gekapselte Leiterbahn als Verbindungsstück. Für eine herkömmliche Oberflächenelektrode wird diese Trennung von Einsatz- und Kontaktierungsort gewöhnlich nicht benötigt. Sie ist jedoch dann von Vorteil, wenn eine Applikation an schwer zugänglichen und starker Bewegung unterliegenden Orten notwendig ist. Die Flexibilität und Dehnbarkeit der Struktur und insbesondere des Leiters macht es möglich den Ort des Übergangs von flexiblem Polymer zu starren metallischen Komponenten außerhalb und den Elektrodenkontakt innerhalb der bewegten Zone zu fixieren. Die Methodik zum Aufbau erlaubt zudem eine Verkleinerung der Elektrodenkontakte in den anvisierten Millimeterbereich.

Der elektrische Widerstand von Leiterbahnen herkömmlicher, metallbasierter Mikroelektroden kann Werte bis in den Kiloohmbereich annehmen. Die elektrischen Eigenschaften der für die PDMS-Elektroden verwendeten Materialien erfordern einen gegenüber Metallen deutlich größeren Querschnitt des Leiters, damit dessen elektrischer Widerstand in der gleichen Größenordnung liegt. Dies hat zur Folge, dass die miniaturisierten Elektroden eine Dicke von mehreren hundert Mikrometern besitzen.

6.6.1 Derzeitige Anwendungen

Im Rahmen der Besiedelung der Elektroden mit Zellen zeigt sich die Möglichkeit einer *In-Vitro*-Ableitung von Potentialen kontrahierender Muskelzellen. Die Ähnlichkeit der Potentialverläufe mit den Kontraktionsmustern der Videoausschnitte lässt die Annahme zu, dass die Potentialverläufe Summenpotentiale von Kardiomyozyten zeigen. Im Verlauf der Zeit reduzierte sich die Zellaktivität, sodass nach 8 Tagen die Zahl der Kontraktionen nicht mehr zur Ausbildung eines geschlossenen Summenpotential ausreichte.

Die aufgebauten Elektroden können außerdem zur Ableitung von EMG- und EKG-Signalen eingesetzt werden. Die Qualität der erfassten EMG-Signale zeigt keine nennenswerten Unterschiede zwischen der Nutzung von PDMS-Elektroden und Standard-Ag/AgCl-Elektroden. Für die Erfassung des Herzrhythmus wurden EKG-Signale an den Extremitäten abgeleitet. Der charakteristische Verlauf war mit den PDMS-Elektroden in gleicher Qualität zu erkennen, wie mit handelsüblichen Ag/AgCl-Elektroden, auch wenn das Signal von einer systematischen Störung überlagert wurde. Die Ableitung beispielsweise an der Brustwand oder am Herzen selbst kann das Signal-zu-Rausch-Verhältnis deutlich verbessern. Da EMG und EKG mit dem selben Messsystem abgeleitet wurden, könnte die bei der Erfassung des EKG-Signals festgestellte systematische Störung auch das EMG-Signal beeinflusst haben.

6.6.2 Alternative Anwendungen

Silikon ist ein unterschiedlich funktionalisierbares Material. Die Zugabe verschiedener Substanzen führt zu Materialien mit ganz unterschiedlichen Eigenschaften. Daraus ergeben sich alternative Anwendungsmöglichkeiten der entwickelten PDMS-Elektroden.

Biologische aktive Oberfläche

Insbesondere Implantate bieten sich als System zur Abgabe medizinischer Wirkstoffe an, da sie in direktem Kontakt zu biologischem Gewebe stehen. Sie können durch die Abgabe von Arzneimitteln direkt in das Zielgewebe die Medikamentenbelastung des übrigen Körpers minimieren. Zudem können durch eine gezielte Freisetzung von Wirkstoffen körpereigene Abstoßungsreaktionen unterdrückt oder die Zellregeneration gefördert werden.

In [10, S. 26 ff.] werden Versuche beschrieben, Silikon mit Mikroporen zu versehen, die als Wirkstoffreservoir dienen könnten. Hierfür wird ein Komposit aus PDMS und Alginat verwendet. Über die Variation der Alginat-Konzentration kann der Porendurchmesser im Bereich zwischen 10 μm und 250 μm variiert werden. Ab einem Alginatanteil von 75 % kann dabei eine gute Durchlässigkeit für wässrige Substanzen festgestellt wer-

den. Die diffusionsgetriebene Abgabe von Zell-Wachstumsfaktoren wird anhand der Differenzierung von PC12-Zellen nachgewiesen. Eine Kombination der in [10, S. 26 ff.] und [9] beschriebenen Techniken mit den in dieser Arbeit vorgestellten Herstellungsverfahren von PDMS-Elektroden würde deren Verwendung als Wirkstoffabgabesystem ermöglichen.

Mechanischer Sensor

Durch die Zugabe von leitfähigen Partikeln zu einem nicht leitfähigen Matrixmaterial erhält man Komposite, deren elektrische Eigenschaften von dem sich ausbildenden Partikelnetzwerk bestimmt werden. Im Fall einer flexiblen Matrix können sich dieses Netzwerk und damit die Compositeigenschaften bei Verformung verändern. Um sich dieses Phänomen zunutze zu machen, bedarf es einer eindeutigen Zuordnung zwischen zwei messbaren Parametern. Ein mechanischer Sensor kann daher aufgebaut werden, wenn die Änderung einer mechanischen Größe, wie die Ausdehnung eines Körpers, eine eindeutige Änderung einer elektrischen Größe, wie dem Widerstand, bewirkt. Durch die Zugabe von CNT zu PDMS erhält man ein Komposit, dessen elektrische Eigenschaften sich bei geringen Dehnungen nicht ändern. Bei der Verwendung anderer Füllstoffe wie beispielsweise Hochleitfähigkeitsruß erhöht sich der Widerstand des resultierenden Materials mit zunehmender Dehnung (vgl. Abbildung 6.1).

Die in dieser Arbeit untersuchten sphärischen Füllstoffe bewirken allerdings teils ausgeprägte Hystereseschleifen. In weitergehenden Untersuchungen wäre es sinnvoll den Ursprung dieses Verhaltens zu evaluieren und zu minimieren. Möglicherweise ist die Mischung verschiedener Füllstoffpartikelarten zielführend dabei eine Hysterese zu vermeiden. Bei eindeutiger Zuordnung von mechanischer Dehnung und elektrischem Widerstand können derartige Komposite zu Sensoren verarbeitet werden (siehe Abbildung 6.1). In [35] wird von derartigen Versuchen unter Verwendung von MWCNT berichtet.

Elektrischer Sensor und Aktuator

PDMS-Elektrodenarrays haben den Vorteil, dass sie an Gewebe eingesetzt werden können, welches sowohl starker Kontraktion als auch enormer Dehnung unterliegt. Beispiele hierfür sind der Darm und der Penis.

Das in dieser Arbeit verwendete Elektrodenmaterial wurde erfolgreich zur nicht-invasiven Ableitung von EMG-Signalen am analen Sphinkter eines Schweins eingesetzt [89]. Der Übergang zu Metallen fand dabei jedoch auf der Rückseite der Elektrode statt. Dies war möglich, da die Elektroden auf eine starre Stützstruktur geklebt waren, welche in den Anus eines Versuchstiers geschoben werden konnte. Die unterschiedlichen Elektroden auf der Analsonde sollten sowohl vom internen als auch vom externen Schließmuskel des Tieres Signale erfassen. Dazu musste eine gewisse Rückhaltekraft erzielt werden um die Sonde gegen Herausrutschen zu sichern. In eine Sonde aus fle-

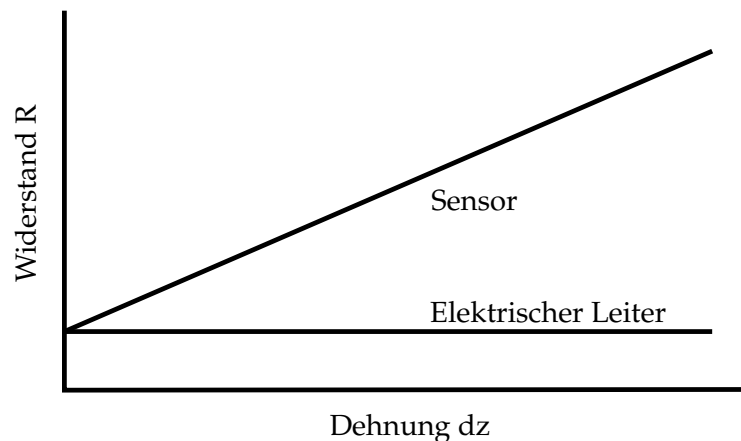


Abbildung 6.1: Vergleich der Dehnungsabhängigkeit des Widerstandes hinsichtlich möglicher Anwendungen, elektrische Leiter benötigen einen dehnungsunabhängigen Widerstand, wohingegen Sensoren eine Abhängigkeit des Widerstands von der Dehnung ausnutzen

xiblem Silikon anstatt starrem Kunststoff könnten beispielsweise Hohlkammerstrukturen integriert werden, welche durch Befüllen mit Luft und die resultierende Verformung eine Verankerung hinter dem inneren Muskel bewirken [10]. Zudem können so die Elektroden an die Darmwand und die Muskeln gepresst werden. Ein solches Design erfordert flexible Leiterbahnen, wie sie für die vorgestellten PDMS-Elektroden entwickelt wurden.

Nach Operationen im Bauchraum kommt es bei bis zu 32 % der Fälle zu Darmatonie [54]. Zur Messung der Darmmotilität und deren Stimulation im Bedarfsfall werden Elektroden benötigt, die sich flexibel der Dehnung der Darmwand anpassen. Bei stimulierter Kontraktion darf die applizierte Stromstärke sich nicht aufgrund eines verminderten elektrischen Widerstands der Struktur vergrößern. Ringförmig an der inneren Darmwand platzierte PDMS-Elektroden könnten dies gewährleisten.

Der Schwellkörper des menschlichen Penis ermöglicht dessen enorme Volumenvergrößerung. In der Vergangenheit gab es verschiedene Versuche Rigidität und Tumescenz über mechanische Messverfahren zu bestimmen [74]. Eine Alternative dazu könnte die Bestimmung von Intensität und Häufigkeit von nächtlichen Erektionen über Impedanzmessung sein. Hierzu würden dünne ringförmige PDMS-Elektroden um die Basis des Penis gelegt und über die Beaufschlagung eines geringen Hilfsstromes der Widerstand durch den Penis bestimmt. Zusätzlich können Dehnmessstreifen Daten über die Erektion liefern.

Mechanoelektrischer Sensor

Die Ableitung von Potentialen oder Stimulation am schlagenden Herzen ist unter Verwendung herkömmlicher Elektroden mit offensichtlichen Problemen behaftet. Die Platzierung der Elektroden darf sich trotz der andauernden Bewegung nicht verändern.

Stimulationselektroden von Herzschrittmachern werden aus diesem Grund in den Muskel gebohrt und dort verankert oder in das Gewebe geschraubt [107]. Eine alternative Möglichkeit ist die Verwendung von dehnbaren Elektrodenarrays, die um den Muskel herumgelegt werden können. Diese Strukturen dehnen sich mit dem Herz mit, sodass mit entsprechenden Sensoren auch mechanische Dehnungsdaten erfasst werden könnten. Ein solches Elektrodenarray wurde beispielsweise von [142] vorgestellt.

Aufgrund der multiplen Funktionalisierbarkeit von PDMS kann auf Basis dieses Materials ein mehrschichtiges dehnbares Elektrodenarray aufgebaut werden, welches sowohl elektrische Potentiale als auch mechanische Dehnung erfassen kann. Eine Prinzipskizze einer solchen Struktur ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Die Funktion könnte mit einem dreischichtigen Aufbau realisiert werden. Über einer Ebene mit Elektroden, wie sie in dieser Arbeit vorgestellt wurden, wären zwei Ebenen mit Dehnmessstreifen angedacht. Die Ausrichtung der Streifen ist zwischen den Schichten um 90° gedreht, um eine Dehnungsmessung in zwei Richtungen zu ermöglichen. Die in dieser Arbeit beschriebene Herstellungsmethode würde für dieses Array abgewandelt werden um zwei weitere Schichten aufzubringen. Es würden Streifen aus leitfähigem und für Dehnungsmessungen optimiertem PDMS aufgebracht und gekapselt werden. Da das Herz bei der Dehnung gegen die Sensorstruktur arbeiten müsste, wäre außerdem eine Dickenreduktion oder eine netzartige Struktur des Trägers erforderlich.

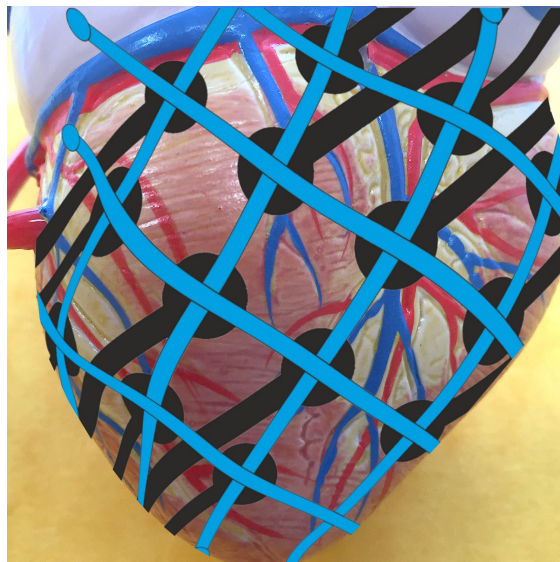


Abbildung 6.2: Prinzipskizze eines mechanoelektrischen Sensors zur simultanen Erfassung von elektrischer (schwarze Strukturen) und mechanischer (blaue Strukturen) Aktivität am schlagenden Herz; Fotomontage auf Basis eines Herzmodells

6.7 Ausblick

Die aufgezeigten Optimierungsmöglichkeiten ergänzend sind weitere Untersuchungen hinsichtlich der Verwendbarkeit der PDMS-Elektroden als Implantat notwendig. Für eine Implantation ist es sinnvoll die Dicke der Elektroden zu reduzieren. Dies erfordert allerdings automatisierte, softlithographische Prozesse zum Aufbau. Bei manueller Fertigung der Elektroden stößt die Reproduzierbarkeit bereits in den erreichten Dimensionen an ihre Grenzen. Automatisierte Prozesse würden zudem eine Erweiterung der Elektroden hin zu Arrays mit mehr als zwei Elektrodenkontakten erlauben. Derartig verkleinerte Elektroden und -arrays ließen sich leichter dehnen, was ihre Strukturkompatibilität verbessert. Damit könnten sie jenseits der zuvor beschriebenen Anwendungen für hoch selektive Ableitungen und beispielsweise ebenso für Closed-Loop-Feedback am Muskel bei der Steuerung von Prothesen eingesetzt werden.

7 Zusammenfassung

In Ihrer Funktion als bidirektionale Schnittstelle erlauben Elektroden die Übertragung von Ladungsträgern zwischen biologischem Gewebe und technischen Systemen. Ihre Einsatzmöglichkeiten liegen in der Neuroprothetik, der Elektrodiagnostik und in der Elektrotherapie. Sie finden sowohl transkutan als auch als implantierbare Systeme Verwendung. Elektrodenstrukturen bestehen aus dem eigentlichen Elektrodenkontakt, der in Kontakt mit dem biologischem Gewebe steht, einem Pfad zur elektrischen Leitung, einem Verbindungsteil zur Kontaktierung und einem Stütz- oder Trägermaterial. Je nach Bauart können die Strukturen starr oder flexibel sein. Letztere haben den Vorteil sich den Bewegungen des umliegenden Gewebes anpassen zu können. Allerdings treten durch die Verwendung von Materialien mit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften bei mechanischer Belastung Zug- und Scherkräfte an den Materialgrenzen auf. Diese können die Langzeitstabilität und damit die Einsatzdauer der Strukturen begrenzen.

Ziel der Dissertation war es daher, die Grundlagen zur Entwicklung von Elektroden auf Basis von PDMS als einzigem Material zu schaffen. Durch die ausschließliche Verwendung von Silikon-Kompositen sollten die Limitierungen derzeitiger flexibler Mikroelektroden überwunden und Strukturkompatibilität erreicht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden theoretische und experimentelle Fragestellungen aus Physik, Materialwissenschaften sowie Fertigungstechnik betrachtet. Ebenso wurden die mit dem Einsatz derartiger Elektroden in der modernen Medizintechnik verbundenen Fragestellungen bearbeitet. Zur Beschreibung der elektrischen Leitungsmechanismen sowie der Ladungsübertragung an der Grenzfläche der Elektrodenkontakte zu biologischem Gewebe wurden Modelle diskutiert.

Die elektrische Leitfähigkeit sollte über die Zugabe von kohlenstoffbasierten Partikeln wie Hochleitfähigkeitsruß (Carbon-Black, CB), Graphit (G) und Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon-Nano-Tubes, CNT) erzielt werden. Es wurde ein Vergleich mit einem etablierten Elektrodenmaterial, in welches leitfähige Glimmer-Partikel eingebracht wurden, durchgeführt. Die mechanische Modifikation von Elektrodenkontakt-, Leiter- sowie Trägermaterial wurde durch die Zugabe von Silikonverdünner in verschiedenen Konzentrationen erreicht.

Zwecks eines einfacheren messtechnischen Zugangs sind die Fragestellungen zunächst im makroskopischen Bereich bearbeitet worden. Folgende Methoden dienten zur Charakterisierung. Die Bestimmung der Elastizitätsmoduln aller Komposite wurde über Zugversuche an Teststrukturen durchgeführt. Eine simultane Messung des Spannungsabfalls an den Strukturen erlaubte die Evaluierung des dehnungsabhängigen Widerstands des Leitermaterials. Hinsichtlich der Umsetzung möglichst kleiner Elektrodengeometrien wurde

die Verarbeitbarkeit des unvernetzten Leitermaterials bewertet. Die Partikelverteilung in den leitfähigen Materialien wurde mittels Raster-Elektronen-Mikroskopie, konfokaler Raman-Mikroskopie und Thermographie untersucht. Zur Evaluierung seiner elektrochemischen Eigenschaften wurde das Elektrodenmaterial in Kontakt zu Natriumchlorid-Lösung über elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) vermessen. Zugversuche dienten der Betrachtung der Adhäsion an den Grenzflächen zwischen den Komponenten der aufgebauten Elektrodenstrukturen. Hierfür wurden alle im Gesamtsystem vorkommenden Grenzflächen als Teststrukturen aufgebaut. Zur Untersuchung der Langzeitstabilität wurden die aufgebauten Elektroden als Ganzes sowie Teststrukturen der internen Grenzübergänge und der Kontaktierung sowohl natürlich und beschleunigt altern gelassen als auch chemisch und zyklisch mechanisch belastet. Zum Nachweis der Bioverträglichkeit der Materialien dienten deren Besiedlung mit Kardiomyozyten sowie Zytotoxizitätstests (WST-1- und BrdU-Test).

Zum Aufbau und zur systemischen Betrachtung von Elektrodenstrukturen wurden zwei softlithographische Prozesse entwickelt und miteinander verglichen. Aufgrund einer besseren Langzeitstabilität der hergestellten Strukturen fiel die Wahl zur technologischen Prozessierung der PDMS-Elektroden auf ein Schablonenverfahren. Die Verwendung von Rapid-Prototyping-Schablonen zum Auftragen des Leiterbahnmaterials erlaubte die Umsetzung verschiedener Geometrien. Weiterhin wurden zwei Verfahren zur Herstellung des Elektrodenkontakts miteinander verglichen. Es stellte sich heraus, dass die Fertigung mit einem en-Block-Verfahren eine erhöhte Langzeitstabilität zur Folge hatte. Der Elektrodenkontakt wurde über einen Klebeprozess mit dem Leiterbahnmaterial verbunden. Auch zur Kontaktierung der Elektrodenstrukturen mit metallbasierter Technologie konnte sich die Verklebung mit einem leitfähigen Silikonkleber gegenüber anderen Verfahren durchsetzen. Eine Beschichtung der metallenen Kontaktplättchen mit PEDOT:PSS führte zu einer weiteren Verbesserung der elektrischen Verbindung.

Die Partikelverteilung in beiden leitfähigen PDMS-Kompositen (CNT und Glimmer-Partikel) war abgesehen von kleineren Silikonansammlungen im Leitermaterial homogen. Die Glimmerpartikel bildeten im Elektrodenmaterial homogen verteilte Agglomerate von wenigen Partikeln. Die effektive Leitfähigkeit der Leiterbahn betrug bei einer CNT-Konzentration von 7,4 % ($29,1 \pm 0,5$) S/m. Dabei besaß das Komposit-Material für kleine Dehnungen bis $\Delta z \approx 10$ % einen nahezu dehnungsunabhängigen Widerstand. Die gefertigten Komposite hatten E-Moduln von ($4,57 \pm 0,17$) MPa (E-Kontakt), ($1,00 \pm 0,10$) MPa (Leiter) und ($0,99 \pm 0,02$) MPa (Träger). Maßgebliche Einflussfaktoren für die Haftung der verschiedenen Schichten waren das Zusammenspiel verschiedener Prozessschritte und die Vernetzungstemperatur. Das finale Herstellungsverfahren beinhaltete daher eine Plasmaaktivierung, die Erhaltung der Eigenspannung und einen Temperprozess. Die Vernetzung wurde bei 60 °C durchgeführt.

Die Übergangsimpedanz der makroskopischen und miniaturisierten Elektroden zeigte im Frequenzbereich zwischen $f = 10$ Hz und 25×10^3 Hz ein ohmsches Verhalten.

Die Amplituden lagen für makroskopische Elektroden ($A \approx 79 \text{ mm}^2$) im Bereich von $3 \text{ k}\Omega$ bis $35 \text{ k}\Omega$ (Median: $5 \text{ k}\Omega$). Die Spektren der miniaturisierten Elektroden ($A \approx 13 \text{ mm}^2$) umfassten im gleichen Frequenzbereich Impedanzen von $6 \text{ k}\Omega$ bis $102 \text{ k}\Omega$ (Median: $37 \text{ k}\Omega$). Diese Werte erhöhten sich bei mechanischer Belastung einmalig um den Faktor 10. Die beschleunigte Alterung der Kontaktierung bedingte eine 82 %ige Erhöhung des Kontaktwiderstandes. Auf die Haftungseigenschaften an den Grenzflächen hatte diese Belastung keinen Einfluss. Anhand der Impedanz und der Berechnung der maximal reversibel übertragbaren kathodischen Ladungsmenge zu $CIC = (0,13 \pm 0,02) \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (makroskopische Elektroden) bzw. $CIC = (1,40 \pm 0,34) \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (miniaturisierte Elektroden) konnte die Funktionalität der Elektroden nachgewiesen werden.

Die Untersuchungen durch direkten Kontakt der polymeren Elektrodenkomponenten mit einer Test-Zelllinie zeigte keine Beeinträchtigung der Zellen. Der WST-1- und der BrdU-Test ergaben eine geringe Beeinflussung der Zellen durch den Elektrodenkontakt und den leitfähigen Klebstoff. Durch die Verarbeitung dieser Materialien zu einer Gesamtstruktur konnten diese Beeinträchtigungen unterbunden werden. Die zur Besiedelung der PDMS-Elektroden verwendeten humanen Herzmuskelzellen zeigten über einen Zeitraum von 10 Tagen regelmäßige Kontraktionen.

Die Elektroden eigneten sich zur Erfassung bioelektrischer Potentiale beispielsweise zur transkutanen EMG-Ableitung und für die Ableitung von EKG-Signalen nach Einthoven I. Die Potentiale glichen denen, die gleichzeitig mit Ag/AgCl-Elektroden erfasst wurden. Etablierte Modelle zur Beschreibung der Ladungsübertragung metallischer Elektroden erwiesen sich für die entwickelten PDMS-Elektroden als unzureichend. Es wurde daher auf Basis theoretischer Überlegungen hinsichtlich der Ladungstransportmechanismen und der Oberflächenstruktur des Elektrodenmaterials ein erweitertes Ersatzschaltbild entwickelt. Dieses beinhaltete neben der Helmholtzschen Doppelschicht und dem Elektrolytwiderstand zusätzliche Komponenten. Ergänzend kamen Widerstände und Konstant-Phasen-Elemente hinzu, welche das Perkolationsnetzwerk der leitfähigen Partikel, die Rauheit der Oberfläche und die Raumladungszonen durch die halbleitende Beschichtung der Partikel im Elektrodenkontakt repräsentierten. Auf diese Weise konnten die experimentell gewonnenen Daten erklärt werden.

Die Ergebnisse der Arbeit wurden diskutiert und in Bezug zum Stand der Technik sowie parallelen Entwicklungen gesetzt. Herausforderungen bei der Fertigung und der Charakterisierung wurden beschrieben sowie Möglichkeiten weiterer Optimierung dargelegt. Es wurde weiterhin aufgezeigt, dass PDMS-Elektroden durch ergänzende Funktionalisierung erweitert werden können. Insbesondere wurde die Idee für einen mechanoelektrischen Sensor skizziert.

Die vorliegende Arbeit bietet damit eine umfassende, systematische Darstellung der Entwicklung, Fertigung und Charakterisierung von PDMS-Elektroden sowie die Beschreibung der Mechanismen an der Phasengrenze zu biologischem Gewebe. Sie kann als wichtiger Schritt in Richtung zukünftiger Elektrodentechnik angesehen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Abat F., Gelber P. E., Erquicia J. I. et al. Suture-only fixation technique leads to a higher degree of extrusion than bony fixation in meniscal allograft transplantation. *The American Journal of Sports Medicine* 2012, 40(7): 1591–1596.
- [2] Amjadi M., Kyung K., Park I. und Sitti M. Stretchable, Skin-Mountable, and wearable strain sensors and their potential applications: A review. *Advanced Functional Materials* 2016, 26(11): 1678–1698.
- [3] Arnold E. M. und Delp S. L. Fibre operating lengths of human lower limb muscles during walking. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 2011, 366(1570): 1530–1539.
- [4] AZoNetwork Zirconia - Physical and Mechanical Property Comparison of the Different Types of Zirconias, 2001. [Online] Verfügbar: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=940> (Zugriff: 2016-08-03).
- [5] Bakir F. *Aufbau eines automatisierten Messplatzes zur simultanen Untersuchung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften leitfähiger Polymere*. Bachelorarbeit, Hochschule für Technik und Wirtschaft des Saarlandes, Saarbrücken, 2012.
- [6] Barsoukov E. und Macdonald J. R. (Hrsg.) *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. 2. Aufl. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- [7] Bergmann L., Dorfmueller T. und Schaefer C. *Lehrbuch der Experimentalphysik 5. Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten*. 2. Aufl. Berlin, New York: Walter de Gruyter, 2006.
- [8] Bertoluzzi L., Lopez-Varo P., Tejada J. A. J. und Bisquert J. Charge transfer processes at the semiconductor/electrolyte interface for solar fuel production: insight from impedance spectroscopy. *Journal of Materials Chemistry A* 2016, 4(8): 2873–2879.
- [9] Bierkandt K. *Entwicklung eines Implantat- und Biomaterials auf Basis von Polydimethylsiloxan und Alginat*. Dissertation, Universität des Saarlandes, 2016.
- [10] Bierkandt K., Brensing A. und Hoffmann K. P. *Implantierbare, elastische nanofunktionalisierte Polysiloxan-Strukturen für Anwendungen in der Neuroprothetik*. Abschlussbericht BMBF-Projekt (Verbundnr. 16SV5367), St. Ingbert. 2014.
- [11] Binnaz Hazar Yoruç A. und Cem Şener B. Biomaterials. In: Kara S. (Hrsg.), *A Roadmap of Biomedical Engineers and Milestones*. 2012.
- [12] Bjarkam C. R., Jorgensen R. L., Jensen K. N. et al. Deep brain stimulation electrode anchoring using BioGlue®, a protective electrode covering, and a titanium microplate. *Journal of Neuroscience Methods* 2008, 168(1): 151–155.
- [13] Blau A., Murr A., Trelenkamp S. et al. Prototyping all-polymer bioelectrical signal transducers. In: *World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering*,

- September 7-12, 2009 Munich, Germany: Neuroengineering, Neural Systems, Rehabilitation and Prosthetics. Springer, 2009.
- [14] Blau A., Murr A., Wolff S. et al. Flexible, all-polymer microelectrode arrays for the capture of cardiac and neuronal signals. *Biomaterials* 2011, 32(7): 1778–1786.
- [15] Boonstra B. B. und Medalia A. I. Effect of carbon black dispersion on the mechanical properties of rubber vulcanizates. *Rubber Age* 1963a, 92(6): 892.
- [16] Boonstra B. B. und Medalia A. I. Effect of carbon black dispersion on the mechanical properties of rubber vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology* 1963b, 36(1): 115–142.
- [17] Brensing A., Hauck S., Ruff R. et al. Comparison of different conductive fillers in silicone for the purpose of replacing metallic conductive structures in flexible implants. *Biomedizinische Technik* 2013, 58(SI-1 Track-O).
- [18] Brensing A., Ruff R., Fischer B. et al. PDMS electrodes for recording and stimulation. *Current Directions in Biomedical Engineering* 2017a, 3(1): 63–67.
- [19] Brensing A., Ruff R. und Hoffmann K. P. Manufacture of electrodes entirely made of modified PDMS. *Proceedings Sensor 2017* 2017b, : 555–560.
- [20] Bychkov Y. F., Rozanov A. N. und Skorov D. M. The normal elastic modulus of alloys of zirconium with niobium. *The Soviet Journal of Atomic Energy* 1956, 2(2): 171–175.
- [21] Cambridge University *Material Data Book*. Cambridge University Engineering Department, 2003.
- [22] Chłopek J., Czajkowska B., Szaraniec B. et al. In vitro studies of carbon nanotubes biocompatibility. *Carbon* 2006, 44(6): 1106–1111.
- [23] Cogger N. D. und Evans N. J. *An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement*. Solartron. 1999.
- [24] Coleman J. N., Curran S., Dalton A. B. et al. Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite. *Physical Review B* 1998, 58(12): R7492–R7495.
- [25] Córdoba-Torres P., Mesquita T. J. und Nogueira R. P. Relationship between the origin of Constant-Phase element behavior in electrochemical impedance spectroscopy and electrode surface structure. *The Journal of Physical Chemistry C* 2015, 119(8): 4136–4147.
- [26] Dee K. C., Puleo D. A. und Bizios R. Biomaterials. In: *An Introduction To Tissue-Biomaterial Interactions*. John Wiley & Sons, Inc., 2002: 1–13.
- [27] Dideriksen J. L., Laine C. M., Dosen S. et al. Electrical stimulation of afferent pathways for the suppression of pathological tremor. *Frontiers in Neuroscience* 2017, 11.
- [28] DIN 53504 *Prüfung von Kautschuk und Elastomeren - Bestimmung von Reißfestigkeit, Zugfestigkeit, Reißdehnung und Spannungswerten im Zugversuch*. Deutsches Institut für Normung e.V. 2009.

- [29] DIN EN 28510-1 *Klebstoffe - Schälprüfung für flexibel/starr geklebte Proben - Teil 1: 90°-Schälversuch*. Deutsches Institut für Normung e.V. 1993.
- [30] DIN EN ISO 10993-5 *Biologische Beurteilung von Medizinprodukten - Teil 5: Prüfungen auf In-vitro-Zytotoxizität*. Deutsches Institut für Normung e.V. 2009.
- [31] DIN EN ISO 2409 *Beschichtungsstoffe - Gitterschnittprüfung*. Deutsches Institut für Normung e.V. 2007.
- [32] Du F., Scogna R. C., Zhou W. et al. Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity. *Macromolecules* 2004, 37(24): 9048–9055.
- [33] Dutilh G. *Zusammenfassung der APA-Normen zur Gestaltung von Manuskripten*. 2007. [Online] Verfügbar: http://www.gillesdutilh.com/BAmaterials/Zusammenfassung_APA.pdf (Zugriff: 2017-08-19).
- [34] Ehrenstein G. W. und Pongratz S. *Beständigkeit von Kunststoffen*. 1. Aufl. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2007.
- [35] Engel J. M., Chen N., Ryu K. et al. *Multi-layer embedment of conductive and non-conductive PDMS for All-Elastomer MEMS*. In: *Proceedings of the International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems*, Hilton Head Island, South Carolina, USA. 2006.
- [36] Faghri P. D., Votto J. J. und Hovorka C. F. Venous hemodynamics of the lower extremities in response to electrical stimulation. *Archives of Physical Medicine and Rehabilitation* 1998, 79(7): 842–848.
- [37] Fattahi P., Yang G., Kim G. und Abidian M. R. A review of organic and inorganic biomaterials for neural interfaces. *Advanced Materials* 2014, 26(12): 1846–1885.
- [38] Frübing P. *Dielectric spectroscopy*. Potsdam. 2011. [Online] Verfügbar: <http://www.uni-potsdam.de/u/physik/fprakti/ANLEIM6.pdf> (Zugriff: 2016-09-28).
- [39] Garibaldi S., Brunelli C., Bavastrello V. et al. Carbon nanotube biocompatibility with cardiac muscle cells. *Nanotechnology* 2006, 17(2): 391.
- [40] Geddes L. A. Historical evolution of circuit models for the electrode-electrolyte interface. *Annals of Biomedical Engineering* 1997, 25(1): 1–14.
- [41] Grace R. H. Printed/Flexible/Stretchable sensors: New technologies enable high volume applications. *CMM international* 2015.
- [42] Gränicher W. H. *Messung beendet - was nun?: Einführung und Nachschlagewerk für die Planung und Auswertung von Messungen*. Zürich: Vieweg & Teubner, 1994.
- [43] Gratzner H. G. Monoclonal antibody to 5-bromo- and 5-iododeoxyuridine: A new reagent for detection of DNA replication. *Science* 1982, 218(4571): 474–475.
- [44] Green R. A., Matteucci P. B., Hassarati R. T. et al. Performance of conducting polymer electrodes for stimulating neuroprosthetics. *Journal of Neural Engineering* 2013, 10(1): 016009.

- [45] Hamann C. H. und Vielstich W. *Elektrochemie*. 4. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [46] Hauck S. *Untersuchung leitfähiger, gefüllter Polymere für den Einsatz als Leiterstrukturen in Mikroelektrodenarrays*. Bachelorarbeit, Technische Universität Ilmenau, Ilmenau, 2013.
- [47] Hering E., Bressler K. und Gutekunst J. (Hrsg.) *Elektronik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. Springer-Lehrbuch, 7. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2017.
- [48] Hiberty P. C., Danovich D., Shurki A. und Shaik S. Why does benzene possess a d_{6h} symmetry? a quasiclassical state approach for probing π -Bonding and delocalization energies. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117(29): 7760–7768.
- [49] Hoffmann A. C. *Charakterisierung von Oberflächenelektroden aus leitfähigen Silikon mittels verschiedener Kontaktierungsmöglichkeiten*. Bachelorarbeit, Technische Hochschule Mittelhessen, Friedberg, 2014.
- [50] Hoffmann K. P. und Ruff R. *Flexible dry surface-electrodes for ECG long-term monitoring*. In: *29th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society*, 2007. IEEE, 2007: 5739–5742.
- [51] Holland H. *Grundlagen der Statistik: Datenerfassung und -darstellung, Maßzahlen, Indexzahlen, Zeitreihenanalyse*. Springer-Lehrbuch, 8. Aufl. Wiesbaden: Gabler, 2010.
- [52] Huang Y. Y. und Terentjev E. M. Dispersion of carbon nanotubes: Mixing, sonication, stabilization, and composite properties. *Polymers* 2012, 4(1): 275–295.
- [53] Hüttenbrink K., Zahnert T., Vogel U. und Hofmann G. Biologic fixation of the electrode cable of cochlea implants. *Otorhinolaryngol Nova* 2000.
- [54] Ikezuagu Erowele G. Treatment options for postoperative ileus. *U. S. Pharmacist* 2010, 35(12): 55–73.
- [55] Immunservice GmbH WST-1 CTLL-2 Proliferations-Kit (ready-to-use) - *Gebrauchsanweisung*. 2015.
- [56] Jänsch T., Wallauer J. und Roling B. Influence of electrode roughness on double layer formation in ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry C* 2015, 119(9): 4620–4626.
- [57] Johnston I. D., McCluskey D. K., Tan C. K. L. und Tracey M. C. Mechanical characterization of bulk sylgard 184 for microfluidics and microengineering. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 2014, 24(3): 035017.
- [58] Jung H., Moon J., Baek D. et al. CNT/PDMS composite flexible dry electrodes for long-term ECG monitoring. *IEEE transactions on bio-medical engineering* 2012, 59(5): 1472–1479.
- [59] Jungmann M. *Entwicklung und Fertigung von All-Polymer-Elektroden*. Masterarbeit, Hochschule für Technik und Wirtschaft des Saarlandes, Saarbrücken, 2015.
- [60] Kerner Z. und Pajkossy T. Impedance of rough capacitive electrodes: the role of surface disorder. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1998, 448(1): 139–142.

- [61] Kerner Z. und Pajkossy T. On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes. *Electrochimica Acta* 2000, 46(2–3): 207–211.
- [62] Khudhair D., Nahavandi S., Garmestani H. und Bhatti A. Microelectrode arrays: Architecture, challenges and engineering solutions. In: Bhatti A., Lee K. H., Garmestani H. und Lim C. P. (Hrsg.), *Emerging Trends in Neuro Engineering and Neural Computation*. Singapore: Springer Singapore, 2017: 41–59.
- [63] Kilby J., Prasad K. und Mawston G. Multi-channel surface electromyography electrodes: A review. *IEEE Sensors Journal* 2016, 16(14): 5510–5519.
- [64] Kim D., Lu N., Ma R. et al. Epidermal electronics. *Science* 2011, 333(6044): 830–831.
- [65] Kobirumaki-Shimozawa F., Oyama K., Shimozawa T. et al. Nano-imaging of the beating mouse heart in vivo: Importance of sarcomere dynamics, as opposed to sarcomere length per se, in the regulation of cardiac function. *The Journal of General Physiology* 2016, 147(1): 53–62.
- [66] Köhler W. *Biostatistik: Eine Einführung für Biologen und Agrarwissenschaftler*. Springer-Lehrbuch, 5. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2012.
- [67] Koregaonkar U. V. und Singh A. (Hrsg.) *Electrodes for Medical Devices Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast, 2013 - 2019*. Marktanalyse, Transparency Market Research. 2014.
- [68] Koregaonkar U. V. und Singh A. (Hrsg.) *Bionics Market- Global Industry Analysis and Forecast 2015-2021*. Marktanalyse. 2015.
- [69] Kovacs G. T. A. Introduction to the theory, design and modeling of Thin-Film microelectrodes for neural interfaces. In: Stenger D. A. und McKenna T. M. (Hrsg.), *Enabling Technologies for Cultured Neural Networks*. Academic Press, 1994: 121–166.
- [70] Kreiner-Moller A., Stracke F. und Zimmermann H. Hydrohalite spatial distribution in frozen cell cultures measured using confocal raman microscopy. *Cryobiology* 2014, 69(1): 41–47.
- [71] Kumar D. S., Shukla M. J., Mahato K. K. et al. Effect of post-curing on thermal and mechanical behavior of GFRP composites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 2015, 75(1): 012012.
- [72] Lee J. H., Kim H., Kim J. H. und Lee S. Soft implantable microelectrodes for future medicine: prosthetics, neural signal recording and neuromodulation. *Lab on a Chip* 2016, 16(6): 959–976.
- [73] Lee S. M., Byeon H. J., Lee J. H. et al. Self-adhesive epidermal carbon nanotube electronics for tether-free long-term continuous recording of biosignals. *Scientific Reports* 2014, 4.
- [74] Licht M. R., Lewis R. W., Wollan P. C. und Harris C. D. Comparison of RigiScan and sleep laboratory nocturnal penile tumescence in the diagnosis of organic impotence. *The Journal of Urology* 1995, 154(5): 1740–1743.

- [75] Liu C. und Choi J. Improved dispersion of carbon nanotubes in polymers at high concentrations. *Nanomaterials* 2012, 2(4): 329–347.
- [76] Lohmann S. *Eigenschaften biologischer Materialien zur Simulation menschlicher Bewegung - Funktionell-anatomische Grundlagen und Materialeigenschaften zur Erstellung dreidimensionaler Körpermodelle im Computer*. Dissertation, Universität Konstanz, Konstanz, 2005.
- [77] Macdonald J. R. (Hrsg) *Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems*. New York: Wiley, 1987.
- [78] Magdić K., Kvastek K. und Horvat-Radošević V. Concept of spatial surface heterogeneity in impedance modelling of electrochemically activated glass-like carbon electrode. *Electrochimica Acta* 2014, 117: 310–321.
- [79] Mannheimer J. S. und Lampe G. N. *Clinical transcutaneous electrical nerve stimulation*. Philadelphia: Davis, 1984.
- [80] Matthes W. *Varistoren*. 2009. [Online] Verfügbar: http://www.controllersandpcs.de/lehrarchiv/pdfs/elektronik/pass01_05x.pdf (Zugriff: 2017-05-04).
- [81] McBride J. W. und Lam L. *A review of conducting polymers in electrical contact applications*. Bangalore, India. 2007(S. 9).
- [82] Memry Physical Properties of Nitinol | Memry, a SAES Group Company, 2011. [Online] Verfügbar: <http://memry.com/nitinol-iq/nitinol-fundamentals/physical-properties> (Zugriff: 2016-08-03).
- [83] Meschede D. *Gerthsen Physik*. Springer-Lehrbuch, 25. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2015.
- [84] Meyer J., Stieglitz T., Scholz O. et al. High density interconnects and flexible hybrid assemblies for active biomedical implants. *IEEE Transactions on Advanced Packaging* 2001, 24(3): 366–374.
- [85] Meyer-Waarden K. *Bioelektrische Signale und ihre Ableitverfahren*. Schattauer, 1985.
- [86] MicroProbes *EMG Patch Electrodes - User Instructions*. Microprobes for Life Science, Inc. 2015.
- [87] Midwest Tungsten Service Tungsten Alloy Properties & Products by Midwest Tungsten, o. J. [Online] Verfügbar: <http://www.tungsten.com/products/tungsten-alloy/> (Zugriff: 2016-08-03).
- [88] Minsky M. Memoir on inventing the confocal scanning microscope. *Scanning* 1988, 10(4): 128–138.
- [89] Moszkowski T., Kauff D., Wegner C. et al. Extracorporeal stimulation of sacral nerve roots for observation of pelvic autonomic nerve integrity: Description of a novel methodological setup. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* 2017, PP(99): 1–1.

- [90] Mullins L. Softening of rubber by deformation. *Rubber Chemistry and Technology* 1969, 42(1): 339–362.
- [91] Murr A. *Herstellung und Charakterisierung von Polymer-Mikroelektroden-Arrays*. Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, 2007.
- [92] Myers A. C., Huang H. und Zhu Y. Wearable silver nanowire dry electrodes for electrophysiological sensing. *RSC Advances* 2015, 5(15): 11627–11632.
- [93] Navarro X., Krueger T. B., Lago N. et al. A critical review of interfaces with the peripheral nervous system for the control of neuroprostheses and hybrid bionic systems. *Journal of the peripheral nervous system: JPNS* 2005, 10(3): 229–258.
- [94] Nelson C. M., Dewald J. P. A. und Murray W. M. In vivo measurements of biceps brachii and triceps brachii fascicle lengths using extended field-of-view ultrasound. *Journal of Biomechanics* 2016, 49(9): 1948–1952.
- [95] Nenno D. *Entwicklung und Evaluierung einer Methode zur Kleinserienfertigung von polymerbasierten Trockenelektroden*. Masterarbeit, Hochschule für Technik und Wirtschaft des Saarlandes, Saarbrücken, 2014.
- [96] Nusal Technology LLC MED-6015 *Product Profile*. 2014.
- [97] Ordonez J. S., Rudmann L., Cvancara P. et al. *Mechanical Deformation of Thin Film Platinum under Electrical Stimulation*. In: *Proceedings: IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, Annual Conference*, Ausg. 37, Mailand, Italien. 2015: 1045–1048.
- [98] Ozin G. *Jahn-Teller distortion*. Lash Miller Chemical Laboratories, University Toronto. 2001. [Online] Verfügbar: http://www.chem.utoronto.ca/staff/GAO/flushed/courses_files/CHM325Sset3.pdf (Zugriff: 2016-09-28).
- [99] Park J. Y., Yoo S. J., Lee E. et al. Increased poly(dimethylsiloxane) stiffness improves viability and morphology of mouse fibroblast cells. *BioChip Journal* 2010, 4(3): 230–236.
- [100] Payne A. R. Dynamic properties of Filler-Loaded rubbers. In: Kraus G. (Hrsg), *Reinforcement of elastomers*. New York: Wiley Interscience, 1965.
- [101] Peng H., Liu J., Tian H. et al. Flexible dry electrode based on carbon nanotube/polymer hybrid micropillars for biopotential recording. *Sensors and Actuators A: Physical* 2015, 235: 48–56.
- [102] Peterson P., Kalda M. und Vendelin M. Real-time determination of sarcomere length of a single cardiomyocyte during contraction. *American Journal of Physiology - Cell Physiology* 2013, 304(6): C519–C531.
- [103] Petrosino M. und Rubino A. The effect of the PEDOT:PSS surface energy on the interface potential barrier. *Synthetic Metals* 2012, 161(23–24): 2714–2717.
- [104] Poppendieck W. *Untersuchungen zum Einsatz neuer Elektrodenmaterialien und deren Evaluation als Reiz- und Ableitelektrode*. Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2009.

- [105] Pulskamp K., Diabaté S. und Krug H. F. Carbon nanotubes show no sign of acute toxicity but induce intracellular reactive oxygen species in dependence on contaminants. *Toxicology Letters* 2007, 168(1): 58–74.
- [106] Pylatiuk C., Muller-Riederer M., Kargov A. et al. *Comparison of surface EMG monitoring electrodes for long-term use in rehabilitation device control*. In: 2009 IEEE International Conference on Rehabilitation Robotics. 2009: 300–304.
- [107] Rajappan K. Permanent pacemaker implantation technique: part II. *Heart (British Cardiac Society)* 2009, 95(4): 334–342.
- [108] Rakinstein J. *Adhäsionsoptimierung im Polymer-Verbund von All-Polymer-Elektroden*. Bachelorarbeit, Hochschule für Technik und Wirtschaft des Saarlandes, Saarbrücken, 2016.
- [109] Randles J. E. B. Kinetics of rapid electrode reactions. *Discussions of the Faraday Society* 1947, 1(0): 11–19.
- [110] Rasch B. *Quantitative Methoden 1: Einführung in die Statistik für Psychologen und Sozialwissenschaftler*. Springer-Lehrbuch, 4. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014a.
- [111] Rasch B. *Quantitative Methoden 2: Einführung in die Statistik für Psychologen und Sozialwissenschaftler*. Springer-Lehrbuch, 4. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014b.
- [112] Ried W. Formazane und tetrazoliumsalze, ihre synthesen und ihre bedeutung als reduktionsindikatoren und vitalfarbstoffe. *Angewandte Chemie* 1952, 64(14): 391–396.
- [113] Roichman Y. *Charge Transport in Conjugated Polymers*. Dissertation, Technion - Israel Institute of Technology, Haifa, 2004.
- [114] Rose T. L. und Robblee L. S. Electrical stimulation with Pt electrodes. VIII. Electrochemically safe charge injection limits with 0.2 ms pulses (neuronal application). *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* 1990, 37(11): 1118–1120.
- [115] Rubehn B., Bosman C., Oostenveld R. et al. A MEMS-based flexible multichannel ECoG-electrode array. *Journal of Neural Engineering* 2009, 6(3): 036003.
- [116] Ruff R. *Sachbericht zum Berichtszeitraum 01.01.2011 - 31.12.2011*. Projektzwischenbericht des BMBF-Verbundprojektes MyoPlant (VNr.: V3IMP009, FK: 16SV3697), Fraunhofer Institut für Biomedizinische Technik, St. Ingbert. 2012.
- [117] Sayers B. *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*. Solartron. 2000.
- [118] Schlatter E. *Die Aushärtung macht's - Bestimmen des geeignetsten Aushärtezyklus*. 2014. [Online] Verfügbar:
<http://www.jpkkummer.com/sites/default/files/FaktenüberdieAushärtung.pdf>
(Zugriff: 2016-06-12).
- [119] Schmid H. und Michel B. Siloxane polymers for High-Resolution, High-Accuracy soft lithography. *Macromolecules* 2000, 33: 3042–3049.

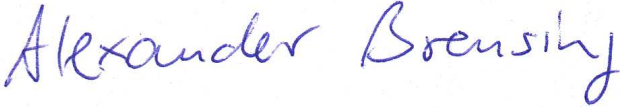
- [120] Schrand A. M., Dai L., Schlager J. J. et al. Differential biocompatibility of carbon nanotubes and nanodiamonds. *Diamond and Related Materials* 2007, 16(12): 2118–2123.
- [121] Schrand A. M., Johnson J., Dai L. et al. Cytotoxicity and genotoxicity of carbon nanomaterials. In: Webster T. J. (Hrsg), *Safety of Nanoparticles*, Nanostructure Science and Technology. New York: Springer, 2009: 159–187.
- [122] Schulz B. und Koslowski R. *Cytotoxicity (text on extracts, DIN EN ISO 10993-5:2009)*. Study report 62873-03-022-2014060822, BIOSERV Analytik und Medizinprodukte GmbH. 2014.
- [123] Singh M. B. und Kant R. Theory of anomalous dynamics of electric double layer at heterogeneous and rough electrodes. *Journal of Physical Chemistry C* 2014, 118(10): 5122–5133.
- [124] Speiser B. Elektroanalytische Methoden I: Elektrodenreaktionen und Chronoamperometrie. *Chemie in unserer Zeit* 1981a, 15(1): 21–26.
- [125] Speiser B. Elektroanalytische Methoden II: Cyclische Voltammetrie. *Chemie in unserer Zeit* 1981b, 15(2): 62–67.
- [126] Spirig M. Richtige Gewebewahl für die entsprechenden Anwendungsgebiete / Druckaufgaben, 2016. [Online] Verfügbar: <http://www.siebdruck-partner.de/produkte/sefar-poyestergewebe/richtige-gewebewahl.html> (Zugriff: 2016-09-30).
- [127] Stieglitz T. Manufacturing, assembling and packaging of miniaturized neural implants. *Microsystem Technologies* 2010, 16(5): 723–734.
- [128] Stratasys, Inc. Technologien für 3D-Druck und additive Fertigung, o. J. [Online] Verfügbar: <http://www.stratasys.com/de/3d-drucker/technologies> (Zugriff: 2016-08-08).
- [129] Stricher A. M., Rinaldi R. G., Barrès C. et al. How i met your elastomers: from network topology to mechanical behaviours of conventional silicone materials. *RSC Advances* 2015, 5(66): 53713–53725.
- [130] ter Keurs H. E. D. J., Shinozaki T., Zhang Y. M. et al. Sarcomere mechanics in uniform and non-uniform cardiac muscle: A link between pump function and arrhythmias. *Progress in Biophysics and Molecular Biology* 2008, 97(2–3): 312–331.
- [131] Teraoka K., Ito A., Maekawa K. et al. Mechanical properties of hydroxyapatite and OH-carbonated hydroxyapatite single crystals. *Journal of Dental Research* 1998, 77(7): 1560–1568.
- [132] The Engineering ToolBox Elastic Properties and Young Modulus for some Materials, o. J. [Online] Verfügbar: http://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d_417.html (Zugriff: 2012-07-01).
- [133] Tomkiewicz M. Relaxation spectrum analysis of Semiconductor-Electrolyte interface - TiO₂. *Journal of The Electrochemical Society* 1979, 126(12): 2220–2225.

- [134] Udin H. *Surface tension of solid copper*. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, 1949.
- [135] Viswanath B., Raghavan R., Gurao N. P. et al. Mechanical properties of tricalcium phosphate single crystals grown by molten salt synthesis. *Acta Biomaterialia* 2008, 4(5): 1448–1454.
- [136] von der Lippe P. *Wie groß muss meine Stichprobe sein, damit sie repräsentativ ist?* Universität Duisburg-Essen. 2011.
- [137] Wang J., Xiang Z., Lee S. et al. *Flexible multi-channel muscle electrode for functional electrical stimulation and in-vivo pH monitoring*. In: 2016 IEEE 29th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS). 2016: 371–374.
- [138] Wang Y., Pan Y., Zhang X. und Tan K. Impedance spectra of carbon black filled High-Density polyethylene composites. *Journal of Applied Polymer Science* 2005, 98(3): 1344–1350.
- [139] Weiner R. L. Occipital neurostimulation for treatment of intractable headache syndromes. In: Sakas D. E., Simpson B. A. und Krames E. S. (Hrsg.), *Operative Neuromodulation*, Nr. 97/1 in Acta Neurochirurgica Supplements. Wien: Springer, 2007: 129–133.
- [140] Wise K. D., Anderson D. J., Hetke J. F. et al. Wireless implantable microsystems: high-density electronic interfaces to the nervous system. *Proceedings of the IEEE* 2004, 92(1): 76–97.
- [141] Wong E. J. *Modeling and control of rapid cure in polydimethylsiloxane (PDMS) for microfluidic device applications*. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, 2010.
- [142] Xu L., Gutbrod S. R., Bonifas A. P. et al. 3D multifunctional integumentary membranes for spatiotemporal cardiac measurements and stimulation across the entire epicardium. *Nature communications* 2014, 5: 3329.
- [143] Xu L., Gutbrod S. R., Ma Y. et al. Materials and fractal designs for 3D multifunctional integumentary membranes with capabilities in cardiac electrotherapy. *Advanced Materials* 2015, 27(10): 1731–1737.
- [144] Yao S. und Zhu Y. Nanomaterial-Enabled dry electrodes for electrophysiological sensing: A review. *JOM* 2016, 68(4): 1145–1155.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, den 18.12.2017



Alexander Brensing